

SÉRIE A. N° 1022

N° D'ORDRE :

1858

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Georges ATHANASIU

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES ACTINOMÈTRES ÉLECTRO-CHIMIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

13

Soutenues le **13** ~~13~~ **Juin 1925** devant la Commission d'examen.

MM. A. COTTON..... *Président.*

CH. FABRY..... } *Examineurs.*
H. MOUTON }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1925

Digitized by the Internet Archive
in 2026

SÉRIE A. N° 1022

N° D'ORDRE :

1858

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Georges ATHANASIU

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES ACTINOMÈTRES ÉLECTRO-CHIMIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **13** ~~13~~ **juin 1925** devant la Commission d'examen.

MM. A. COTTON..... *Président.*

CH. FABRY..... } *Examineurs.*
H. MOUTON }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1925

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS

MM.

Doyen..... MOLLIARD, *Prof*... Physiologie végétale.

Doyen honoraire.... P. APPELL.

Profess. honoraires. { P. PUISEUX.
VÉLAIN.
BOUSSINESQ.
A. HALLER.
A. JOANNIS.



	E. PICARD.....	Analyse supér. et algèbre supérieure.
	KOENIGS.....	Mécanique physique et expérimentale.
	GOOURSAT.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
	JANET.....	Electrotechnique générale.
	WALLERANT.....	Minéralogie.
	ANDOYER.....	Astronomie.
	PAINLEVÉ.....	Mécanique anal. et mécanique céleste.
	HAUG.....	Géologie.
	H. LE CHATELIER.	Chimie générale.
	G. BERTRAND.....	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale et radioactivité.
	CAULLERY.....	Zoologie (Evolution des êtres organisés)
	C. CHABRIÉ.....	Chimie appliquée.
	G. URBAIN.....	Chimie minérale.
	EMILE BOREL.....	Calcul des probabilités et phys. mathém.
	MARCHIS.....	Aviation.
	JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
	ABRAHAM.....	Physique.
<i>Professeurs.</i>	CARTAN.....	Géométrie supérieure.
	LAPICQUE.....	Physiologie.
	GENTIL.....	Géographie physique.
	VESSIOT.....	Théorie des groupes et calc. des variat.
	COTTON.....	Physique générale.
	DRACH.....	Application de l'analyse à la géométrie.
	C. FABRY.....	Physique.
	CHARLES PÉREZ.....	Zoologie.
	LEDUC.....	Physique théorique et phys. céleste.
	LÉON BERTRAND.....	Géologie appliquée et géolog. régionale.
	LESPIEAU.....	Théories chimiques.
	RABAUD.....	Biologie expérimentale.
	PORTIER.....	Physiologie comparée.
	E. BLAISE.....	Chimie organique.
	DANGEARD.....	Botanique.
	MAURAIN.....	Physique du Globe.
	MONTEL.....	Mathématiques générales.
	WINTREBERT.....	Anatomie et histologie comparées.
	DUBOSCO.....	Biologie maritime.
	M. TIFFENEAU.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	N.....	Mécanique rationnelle.
	HÉROUARD.....	Zoologie.
	RÉMY PERRIER.....	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
	SAGNAC.....	Physique théorique et physique céleste.
	PÉCHARD.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	AUGER.....	Chimie analytique.
	M. GUICHARD.....	Chimie minérale.
	GUILLET.....	Physique.
	JULIA.....	Mathématiques générales.
	MAUGUIN.....	Minéralogie.
	BLARINGHEM.....	Botanique.
	MICHEL-LÉVY.....	Pétrographie.
<i>Secrétaire</i>	D. TOMBECK.	



A MON PÈRE, A MA MÈRE

A MESSIEURS LES PROFESSEURS

A. COTTON

Membre de l'Institut

D. HURMUZESCU

Professeur à l'Université de Bucarest

Directeur de l'Institut Electrotechnique de Bucarest

Hommage respectueux et reconnaissant.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES ACTINOMÈTRES ÉLECTRO-CHIMIQUES

Par GEORGES ATHANASIU

SOMMAIRE. — Ce mémoire contient l'exposé des recherches que j'ai entreprises sur les actinomètres électro-chimiques (piles photo-voltaïques). Dans une première partie, en étudiant les actinomètres à électrodes « propres », je montre que les f. e. m. obtenues quand on éclaire une des électrodes de ces appareils peuvent être expliquées par l'intervention des trois causes suivantes : la polarisation, l'altération chimique et l'échauffement des électrodes.

Dans la deuxième partie de ce mémoire j'étudie les actinomètres à électrodes couvertes de substances sensibles à la lumière. Un *séparateur de radiations* construit à l'occasion de ce travail m'a permis de déterminer les courbes de sensibilité de ces appareils pour des radiations du spectre visible et *ultra-violet*. L'énergie des radiations était mesurée à l'aide de la pile thermo-électrique, de sorte qu'on pouvait comparer d'une façon correcte la sensibilité pour diverses radiations. J'ai étudié de cette façon les actinomètres à sels de mercure, d'argent et de cuivre. Les longueurs d'onde donnant le maximum de sensibilité des substances que j'ai étudiées sont les suivantes : $0\ \mu\ 253$ pour Hg^2Cl^2 , $0\ \mu\ 296$ pour Hg^2Br^2 , $0\ \mu\ 405$ pour Hg^2I^2 , $0\ \mu\ 424$ pour AgI , $0\ \mu\ 405$ environ pour HgS et $0\ \mu\ 4046$ pour l'oxyde de cuivre.

La position de ces maxima ne change pas quand on change l'électrolyte des actinomètres (je l'ai montré surtout pour les actinomètres à électrodes de cuivre oxydé).

Les actinomètres à chlorure et à bromure mercurieux ne sont sensibles qu'exclusivement pour des radiations ultra-violettes.

Avec les sels haloïdes mercurieux j'ai préparé aussi des plaques photographiques et j'ai trouvé que la région du spectre donnant le maximum de sensibilité est la même que pour les actinomètres. Sur les mêmes substances j'ai mis en évidence le changement de conductibilité qu'elles éprouvent à la lumière.

Enfin j'ai reconnu que le chlorure et le bromure mercurieux sont fluorescents pour la lumière ultra-violette.

Tous ces faits s'accordent pour expliquer les propriétés des actinomètres étudiés par une altération à la lumière des composés qui recouvrent les électrodes.

Dans le dernier chapitre j'ai essayé d'aller plus loin dans l'interprétation théorique des phénomènes observés. L'augmentation de la conductibilité, à la lumière, de toutes les substances sensibles dans les actinomètres conduit à penser que le phénomène *primaire* provoqué par la lumière doit consister dans un déplacement des électrons que renferment les molécules de la substance sensible. Ce mouvement d'électrons reste limité à l'intérieur de la substance ; *il n'y a donc pas identité avec les phénomènes photo-électriques ordinaires dont l'intervention n'expliquerait pas les faits donnés par l'expérience.*

La théorie de MM. Perrin et Lewis qui relie l'écart des fréquences actives à la chaleur de formation Q de la substance sensible paraît pouvoir s'appliquer aux actinomètres. L'accord est très bon pour l'iodure d'argent pour lequel je trouve : Q (observé) = 14,2. Calories et Q (calculé) = 14,5 Calories. De même je trouve pour le chlorure mercurieux : Q (obs.) = 31,3 cal. et Q (calc.) = 29,9 calories.

INTRODUCTION

E. Becquerel a découvert en 1839 qu'un élément de pile formé par deux électrodes identiques plongées dans un même électrolyte peut fournir un courant quand une de ses électrodes est éclairée.

Il appelait l'instrument ainsi réalisé « Actinomètre Electro-chimique ». Il cherchait, en effet, à faire de l'instrument un photomètre physique impersonnel. Beaucoup de ceux qui ont étudié le même phénomène après lui avaient la même préoccupation. On cherchait en somme à faire avec les piles à liquide ainsi réalisées ce qu'on fait aujourd'hui avec les cellules photo-électriques à métaux alcalins. L'apparition de ces cellules photo-électriques, qui donnent des courants sensiblement proportionnels à l'intensité lumineuse, enlève de l'intérêt aux actinomètres électro-chimiques. Mais cet intérêt ne disparaît pas complètement, comme on le verra, puisque des appareils du genre de ceux que Becquerel avait imaginés peuvent encore rendre des services dans certains cas et que leur emploi nécessite seulement un galvanomètre peu sensible.

Nous conserverons pour les appareils en question le nom d'*Actinomètres* employé par Becquerel ⁽¹⁾.

L'étude de ces appareils m'a paru intéressante bien qu'ils

(1) A l'étranger on désigne souvent l'effet observé dans les mêmes conditions sous le nom d'*effet photo-voltaïque*, *effet de Becquerel* ou simplement *effet photo-électrique*. Cette dernière désignation me paraît mal choisie car elle conduit à une confusion entre l'effet de Becquerel et l'effet photo-électrique ordinaire de Hertz-Hallwachs.

aient fait déjà l'objet d'un nombre considérable de travaux. Ces recherches n'ont pas encore conduit, en effet, à une explication complète des phénomènes qui se produisent dans les actinomètres.

Un actinomètre est une pile, c'est-à-dire une chaîne de conducteurs de première et de deuxième espèce, dans laquelle les différences de potentiels nécessaires à la production d'un courant électrique sont localisées à la surface de séparation de deux conducteurs hétérogènes. Si les deux électrodes sont identiques et plongent dans un même électrolyte les deux chutes de potentiel sont, aux deux surfaces de séparation, égales et de signe contraire. Si, lorsque le circuit est fermé, il se produit un courant c'est qu'il existe une dissymétrie entre les deux surfaces de séparation électrode-électrolyte. On est donc amené à admettre que la lumière tombant sur une seule des surfaces de séparation est capable de produire une telle dissymétrie. En quoi consiste cette dissymétrie ? Le rôle de la lumière est-il celui d'un agent purement physique, produisant par exemple une expulsion d'électrons comme dans le cas des cellules photo-électriques ; ou bien la lumière provoque-t-elle une modification chimique dans une substance sensible qui couvrirait l'électrode, ou encore dans l'électrolyte au voisinage immédiat de cette électrode ?

On n'a pas encore de réponse nette à ces questions. Cela n'a pas lieu de surprendre puisque dans l'étude d'un tel phénomène on rencontre beaucoup de difficultés, en particulier celle qu'on rencontre toujours dans l'étude des piles : le passage du courant quand le circuit de la pile est fermé ne peut se faire que par un transport de matière de la solution sur l'électrode ou inversement. Cela évidemment amène une complication puisque l'appareil qu'on étudie évolue nécessairement.

Je me suis efforcé de lever ces difficultés, sans prétendre y avoir réussi toujours. Je souhaite que mon travail attire l'attention sur ces instruments : d'une part ils gardent encore

quelque intérêt pratique et d'autre part, au point de vue théorique, ils posent les questions les plus intéressantes.

On peut dire que l'actinomètre est le procédé le plus sensible qu'on connaisse pour mettre en évidence une réaction photo-chimique. Le phénomène prend, en effet, naissance dans la couche de séparation électrode-électrolyte, précisément à l'endroit de la pile où la plus petite modification se traduit par un courant électrique. L'épaisseur de ces couches de séparation est probablement de l'ordre moléculaire, il suffit donc de quantités infinitésimales de matière pour les modifier complètement : par suite on peut obtenir des courants mesurables avec des quantités de substance si faibles que l'analyse chimique la plus délicate serait incapable de les déceler.

Le présent mémoire contient l'exposé des recherches expérimentales que j'ai entreprises sur les actinomètres électro-chimiques. Après avoir rappelé, dans le premier chapitre, quelques-uns des travaux antérieurs je donne dans un deuxième chapitre la description de la méthode et des appareils employés. L'étude expérimentale proprement dite est divisée ensuite en deux parties : la première (chap. III) contient l'étude de l'action de la lumière sur des piles formées avec des électrodes métalliques « propres », plongées le plus souvent dans des solutions de leurs sels ; dans la deuxième (chap. IV et V) j'étudie l'effet de la lumière sur des électrodes intentionnellement altérées, en insistant surtout sur la détermination de leur sensibilité dans les différentes régions du spectre visible et *ultra-violet*. Je donne aussi la description d'un séparateur de radiations que j'ai construit pour ces dernières expériences. Enfin dans un dernier chapitre (chap. VI) je cherche à interpréter les phénomènes observés.

Ce travail a été fait au Laboratoire des Recherches Physiques à la Sorbonne sous la direction de M. Cotton.

Je suis très heureux de pouvoir exprimer ici à Monsieur Cotton ma plus profonde gratitude pour l'intérêt con-

stant avec lequel il m'a guidé au cours de mon travail; à chaque instant j'ai profité de ses nombreux et fructueux conseils. Avec une grande libéralité M. Cotton a mis à ma disposition les ressources de son laboratoire. Je lui en suis infiniment reconnaissant.

M. Fabry, Directeur de l'Institut d'Optique, m'a toujours accordé le plus bienveillant accueil : je le prie d'agréer l'expression de mes sentiments reconnaissants.

C'est aussi, avec un vif plaisir, que je remercie M. Aubert, Chef de Travaux du Laboratoire des Recherches Physiques, et MM. Duffau et Andant, Préparateurs, pour le précieux concours qu'ils m'ont prêté en de nombreuses circonstances.

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE PREMIER

1. **Aperçu historique.** — Je ne me propose pas de faire ici l'historique de la question des actinomètres. Un résumé clair des travaux faits jusqu'en 1919 donné par M. Swensson dans sa Thèse (57), constitue déjà un exposé historique à peu près complet. Je donne à la fin de ce mémoire une bibliographie de la question. M. Kochan (40) en a fait une qui allait jusqu'en 1905 ; je l'ai revue et mise à jour. Je me bornerai ici à grouper les principaux travaux d'après le but poursuivi par les travailleurs.

Dans l'histoire des nombreux travaux faits sur les actinomètres électro-chimiques on peut distinguer deux périodes correspondant à l'évolution des théories physiques servant à l'explication des phénomènes observés : 1° la première période groupant les travaux effectués avant l'apparition de la théorie électronique de la matière ; 2° la deuxième période groupant les travaux effectués après cette date.

1° *Dans la première période* on peut classer presque tous les travaux faits entre les années 1839-1900, en commençant par les travaux de E. Becquerel (1-8). Becquerel a étudié surtout les actinomètres à sels haloïdes d'argent, notamment l'iodure et le chlorure d'argent. Les f. e. m. données par ces appareils sont expliquées par la décomposition chimique, à la lumière, des substances employées. E. Becquerel ne se pré-

occupait pas du mécanisme intime par lequel la lumière peut produire cette décomposition. Sous l'influence de la lumière les sels haloïdes d'argent perdent une partie de leur halo-gène et passent à l'état de sous-iodure, sous chlorure d'argent. Les f. e. m. observées sont le plus souvent *positives*, c'est-à-dire que le courant va, dans le circuit extérieur, de la lame éclairée à celle qui reste dans l'obscurité ⁽¹⁾. Becquerel a cherché aussi la sensibilité de ses actinomètres pour les différentes radiations du spectre solaire. Pour l'iodure d'argent Becquerel a fait l'observation intéressante que cette substance est sensible pour les radiations de grande longueur d'onde (vertes et rouges), mais seulement quand on l'a préalablement éclairée par les radiations violettes du spectre solaire. Des lames de AgCl (recuites à 200°) ont été utilisées par Becquerel pour la construction de son « *Actinomètre électro-chimique* » pouvant servir de photomètre impersonnel.

Après Becquerel un assez grand nombre de chercheurs se sont occupés de perfectionner son appareil ou d'inventer d'autres similaires dans le but d'une utilisation pratique. On peut citer ainsi l'*Electro-actinomètre* d'Egoroff (12), l'*Electro-photomètre* de Dewar (14), le *Téléphotographe* de Minchin (17), le *Radiophone* de Chapperon et Mercadier (23) et surtout les actinomètres de M. Rigollot (22, 26, 27, 28).

Minchin, J. Moser (20), M. Rigollot ont étudié la sensibilité des électrodes à l'aide de substances colorantes.

Minchin et Luggin (31) ont cherché d'établir un parallélisme entre les phénomènes photographiques et ceux observés dans les actinomètres.

2° *La deuxième période* comprend les travaux faits à partir de l'année 1900 environ. La théorie électronique est

(1) Cette manière de considérer le signe du courant, d'après le sens dans lequel il parcourt le circuit extérieur par rapport à l'électrode éclairée, sera toujours gardée au cours de ce mémoire.

utilisée le plus souvent pour l'explication des phénomènes observés.

Scholl (42) eut le premier l'idée de rapprocher la variation de f. e. m. d'un actinomètre (à iodure d'argent) de la variation de résistance que la lumière produit sur la substance qui couvre les électrodes. D'après Scholl l'effet *primaire* de la lumière consiste dans l'émission par la substance éclairée des électrons qui peuvent se mouvoir à l'intérieur de la substance. Des réactions chimiques se produisent comme suite à cet effet primaire et leur résultat est la modification du potentiel de l'électrode envers l'électrolyte.

MM. Goldmann et Brodsky (51) étudièrent les actinomètres à lames de cuivre oxydé et pour expliquer leurs propriétés cherchèrent à identifier les phénomènes observés avec le phénomène photo-électrique ordinaire de Hertz-Hallwachs. On trouvera dans la suite la critique de cette hypothèse.

M. Wilderman (43-44) a essayé de donner une explication basée sur les lois de la thermodynamique M. Garrison (65, 66, 67) cherche une explication dans l'augmentation de la solubilité, à la lumière, de la substance sensible. Enfin, M. Vola Price Barton (73) a étudié sur la même substance (sous-oxyde de cuivre et sélénium) : l'effet photo-électrique, la variation de résistance et la f. e. m. de l'actinomètre électro-chimique.

2. Actinomètres à liquides sensibles. — Un autre groupe d'actinomètres électro-chimiques est celui des appareils contenant des électrolytes sensibles à la lumière. C'est dans ce groupe qu'il faut ranger les actinomètres à liquide fluorescent. Ce genre très intéressant d'actinomètres n'a pas un rapport direct avec les expériences que j'ai faites, aussi je me borne à signaler simplement les travaux principaux faits dans cette direction. Ce sont ceux de MM. Goldmann (45), Baur (46), Titlestadt (47), Samsonow (48), Schiller (49),

Trümpler (53), ainsi que les travaux récents de M. Grumbach (59, 60, 61). Le travail de M. T. Swensson (57) dont je parlerai dans la suite, peut être rattaché, lui aussi, à cette dernière catégorie d'actinomètres.

CHAPITRE II

Dispositif expérimental. Appareils et méthodes.

3. **Galvanomètre.** — L'appareil destiné à mesurer les forces électromotrices produites par la lumière doit présenter les trois qualités suivantes : une grande sensibilité, une grande résistance ohmique et une courte période d'oscillation. La grande résistance est nécessaire pour éviter la polarisation des actinomètres et la courte période d'oscillation pour pouvoir suivre la variation des f. e. m. avec le temps.

L'électromètre capillaire réunit les deux dernières conditions, mais il ne possède, comme on le sait, qu'une sensibilité médiocre. Il a aussi le désavantage de posséder une capacité électrique trop grande.

Il restait à choisir entre un galvanomètre à aimant mobile ou un galvanomètre à cadre mobile. Le premier de ces appareils donne avec facilité une grande sensibilité et possède l'avantage de pouvoir être construit de façon à posséder une grande résistance intérieure; malheureusement il est très sensible aux perturbations magnétiques extérieures, ce qui rend son emploi assez délicat.

Je me suis arrêté au choix d'un galvanomètre à cadre mobile système Deprez-d'Arsonval de grande sensibilité ($7 \cdot 10^{-10}$ amp.) et d'assez grande résistance intérieure (994 ohms). La durée d'une oscillation complète en circuit ouvert était de 12 secondes environ. Cette durée d'oscillation devenait trop longue si l'on voulait employer l'appareil dans les conditions de sa plus grande sensibilité, c'est-à-dire lorsqu'il était branché sur un circuit extérieur d'environ

1 000 ohms de résistance. Cette résistance était d'ailleurs insuffisante pour protéger les actinomètres contre la polarisation. Il a fallu alors se résigner à sacrifier un peu de la sensibilité de l'appareil pour obtenir une période d'oscillation acceptable et une résistance suffisante dans le circuit. Habituellement on s'arrangeait pour avoir dans le circuit extérieur une résistance de 10 000 ohms au moins. Dans ces conditions 1 mm. de l'échelle placée à 1 m. 50 correspondait à $5 \cdot 10^{-10}$ amp. Le spot prenait sa position définitive en 12 secondes environ. Si l'on voulait avoir une plus grande sensibilité on diminuait la résistance du circuit extérieur et alors (avec une durée d'oscillation évidemment plus longue) on pouvait mesurer le micro-volt.

Pour des mesures exigeant une sensibilité moindre, je me suis servi aussi d'un galvanomètre à cadre mobile à double enroulement (60 ohms et 5 ohms de résistance intérieure). La sensibilité de cet appareil dépassait à peine 10^{-7} ampères mais le cadre prenait sa position d'équilibre presque instantanément, ce qui était très utile pour pouvoir suivre la variation des forces électromotrices dans les premières secondes de l'éclairement.

4. Méthode de zéro. — La mesure des différences de potentiel se faisait par une méthode de zéro. J'ai adopté la méthode de Bouty mais je l'ai légèrement modifiée : pour permettre la mesure de très petites différences de potentiel et pour rendre les mesures plus rapides. La f. e. m. de comparaison était prise (fig. 1) aux bornes d'un potentiomètre (R_1, R'_1) ce qui permettait de donner à cette f. e. m. le signe et la grandeur qui convenaient à chaque cas particulier. D'autre part, la connexion entre les résistances R et R' du potentiomètre de mesure était faite par l'intermédiaire d'une résistance à manette M qui pouvait varier par des sauts très petits (de 0,3 ohm). Dans chacune des boîtes de résistance R et R' on laissait constamment en place un

nombre de fiches correspondant à la valeur de la résistance M . Ces fiches étaient marquées d'une façon visible et on ne les touchait plus au cours des mesures. La résistance M valait 190 ohms et s'étendait en cercle sur une longueur de 47 cm. Le contact glissant a portait un index qui se déplaçait en regard d'une bande de papier millimétrique collée sur la résistance M et celle-ci était étalonnée pour

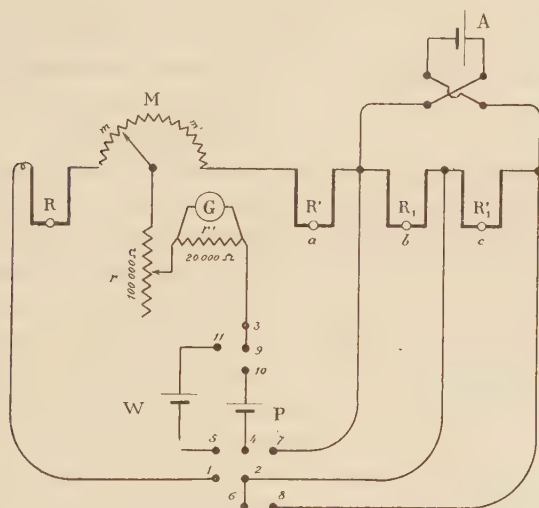


Fig. 1.

G , galvanomètre ; A , accumulateur ; W , élément étalon ; P , actinomètre ; R, R_1, R', R'_1 , boîtes de résistances de 10.000 ohms ; M , résistance à manette.

1^o Méthode de zéro : réunir 9-10 ; 1-2 ; 2-4 ;

2^o Etalonnage de l'accumulateur ; enlever b et c ; réunir 9-11 ; 1-2 ; 8-6 ; 2-5.

3^o Méthode du voltmètre : enlever a ; réunir 9-10 ; 1-2 ; 4-7.

chaque centimètre de la course de l'index mobile. On formait un tableau des résistances correspondantes à chaque division. Les valeurs intermédiaires étaient obtenues par interpolation. L'emploi de cette résistance réduisait considérable-

ment le temps nécessaire à une mesure. Le galvanomètre était shunté par la résistance r' et le courant réduit aussi par la résistance r en série avec l'actinomètre, résistance qu'on pouvait faire varier par sauts de 10000 ohms de 0 à 100000 ohms.

Tous les appareils constituant le circuit de mesure étaient soigneusement isolés sur des plaques de paraffine ou d'ébonite.

Les contacts numérotés de 1 à 11 qu'on a dessinés isolés sur la figure 1 pour en faciliter l'intelligence étaient, en réalité, réunis dans un même bloc de paraffine à la portée de l'opérateur.

Deux éléments Weston (W) du type normal servaient à contrôler avant ou après chaque mesure la f. e. m. de l'accumulateur (A). Les boîtes de résistances, surtout les boîtes R et R' ont été vérifiées avec soin. La lecture des déviations du galvanomètre se faisait à l'aide d'une lunette. L'échelle éclairée était placée à une distance de 1 m. 50 du miroir du galvanomètre. A cette distance, 1 mm. de l'échelle, correspondait dans les conditions les plus favorables à $5 \cdot 10^{-10}$ amp. ou à $1 \cdot 10^{-6}$ volt.

5. Marche d'une mesure (méthode de zéro). — L'actinomètre P introduit dans le circuit possédait toujours une f. e. m. initiale qu'on réduisait en le gardant quelque temps en court-circuit. Quand cette f. e. m. initiale était suffisamment réduite et devenait constante on la mesurait.

Conformément à la méthode de Bouty, au commencement d'une mesure, la boîte de résistances R gardait toutes ses fiches, tandis qu'en R' toutes étaient enlevées sauf, bien entendu, celles qui correspondaient à la résistance M. De même en R_1 toutes les fiches étaient à leurs places, tandis qu'elles étaient enlevées en R'_1 . Pour mesurer la f. e. m. initiale de l'actinomètre on prenait aux bornes du potentiomètre $R_1 - R'_1$, en modifiant la résistance R_1 , une f. e. m.

de grandeur comparable à celle qu'on voulait mesurer et on cherchait à obtenir l'équilibre en introduisant des résistances en R pendant qu'on supprimait les résistances correspondantes en R' . A mesure qu'on approchait de l'équilibre on diminuait la résistance r . Quand l'équilibre était atteint on éclairait l'actinomètre pendant un temps déterminé. On rétablissait l'équilibre que la lumière avait détruit en agissant sur la résistance à manette M . Un essai préliminaire permettait presque toujours de choisir la résistance R_1 de telle manière que l'effet dû à la lumière pouvait être équilibré uniquement à l'aide de la résistance M . La mesure finie on mesurait la f. e. m. de l'accumulateur A par rapport aux éléments Weston. On calculait l'effet dû à la lumière par la différence entre l'effet final et la f. e. m. initiale. La f. e. m. de comparaison e' , prise aux bornes du potentiomètre $R_1 - R'_1$ était égale à :

$$e' = V \frac{R_1}{R_1 - R'_1}$$

où V était la f. e. m. de l'accumulateur A . La f. e. m. e de l'actinomètre était alors donné par :

$$e = e' \frac{R + m}{R + m + m' + R'} = V \frac{R_1}{R_1 + R'_1} \cdot \frac{R + m}{R + m + m' + R'}$$

m et m' étant les deux parties variables dans lesquelles l'index mobile partageait la résistance à manette M ; ou enfin parce que :

$$R_1 + R'_1 = R + m + m' + R' = 10\,000 \text{ ohms}$$

$$e = V.R_1(R + m).10^{-8} \text{ volts.}$$

6. Méthode « du voltmètre ». — La méthode précédente a été employée presque exclusivement au cours de ce travail. En effet le plus souvent les f. e. m. produites par la lumière tendent au but d'un temps assez court vers une

valeur limite et alors une fois que la variation de la f. e. m. se fait lentement on peut la mesurer sans difficulté par la méthode de zéro.

Dans certains cas, au contraire, pendant un temps très long la f. e. m. augmente vite et continuellement. Si l'on veut se rendre compte de la marche du phénomène avec le temps on ne peut plus employer la méthode de zéro parce qu'on n'arrive jamais à établir l'équilibre. Dans ces cas j'ai employé une méthode plus directe, un peu moins précise que la précédente et qui sera désigné dans la suite « méthode du voltmètre ».

Cette méthode consiste à brancher directement l'actinomètre sur le galvanomètre protégé par les résistances r et r' . On note le nombre des divisions données sur l'échelle par la f. e. m. produite par la lumière ; ensuite après avoir laissé se reposer suffisamment l'actinomètre, la lumière étant supprimée, on branche dans le circuit actinomètre-galvanomètre une f. e. m. prise aux bornes du potentiomètre $R_1 - R'_1$. On modifie cette f. e. m. jusqu'à ce qu'on obtienne sur l'échelle la même déviation. J'admets que cette f. e. m. est égale à celle qu'avait l'actinomètre sous l'influence de la lumière. L'objection qu'on peut faire à cette méthode est que les directions suivies par le courant dans l'actinomètre ne sont pas, dans les deux cas, exactement les mêmes. L'origine des f. e. m. produites par la lumière est limitée, en effet, exclusivement à la partie éclairée de l'électrode, tandis que dans le deuxième cas toute la partie de l'électrode immergée dans l'électrolyte prend part au phénomène. Dans le premier cas il peut alors se produire des courants parasites partant des parties éclairées de l'électrode vers celles qui ne le sont pas. Pour éviter cette objection il suffit de couvrir les électrodes d'un vernis isolant en ne laissant libre que juste la surface qui sera complètement éclairée. Cette précaution a été prise toutes les fois qu'il a été possible. C'est seulement dans les expériences où l'on cherchait l'effet de la lumière sur des

lames bien propres que cette précaution n'a pas été prise parce qu'on voulait être certain de la propreté absolue de ces lames. Dans ces cas c'est presque toujours la méthode de zéro que j'ai employée. L'expérience m'a montré que dans le cas où les précautions indiquées plus haut pouvaient être prises les mesures faites consécutivement avec les deux méthodes étaient parfaitement comparables.

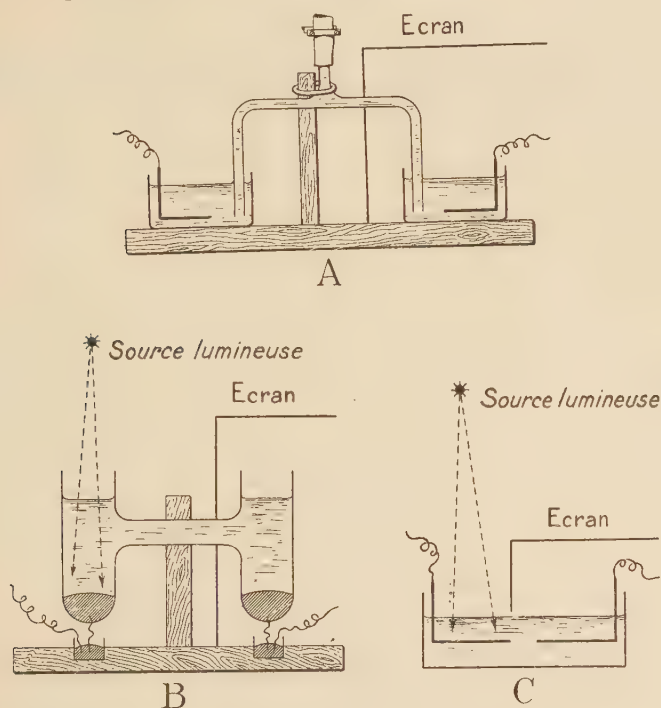


Fig. 2.

7. Forme des actinomètres employés. — J'ai donné aux actinomètres les formes indiquées dans la figure 2.

Les formes A et B ont été le plus souvent employées. La forme B (en H) pour les actinomètres contenant des électrodes de mercure et la forme A (avec siphon) pour les actino-

mètres contenant d'autres électrodes métalliques. La forme C est celle donnée par Becquerel à ses premiers actinomètres, elle a été employée plus rarement. Il est à remarquer que dans tous ces actinomètres la lumière dirigée verticalement de haut en bas ne traverse pour arriver sur l'électrode qu'une couche de l'électrolyte employé. J'ai trouvé cette disposition très commode pour l'étude des actinomètres dans la lumière ultra-violette.

On protégeait les actinomètres contre la lumière et contre les courants atmosphériques en les enfermant dans des boîtes en carton ou en bois noirci.

CHAPITRE III

Expériences sur des actinomètres contenant des électrodes propres.

8. On entend ici par électrode propre une électrode métallique non couverte de substance sensible à la lumière et nettoyée aussi bien que possible. A vrai dire il n'existe pas d'électrodes parfaitement propres. La plupart des électrodes métalliques subissent, comme on le verra, des altérations chimiques de leur surface dès qu'elles sont plongées dans un électrolyte. Les électrodes de platine qui passent pour non altérables chimiquement ont en revanche le défaut connu d'absorber en grandes quantités les gaz de l'électrolyte. Les phénomènes de polarisation qui en résultent rendent leur emploi dans les actinomètres à lames propres aussi gênant que l'emploi des électrodes altérables. Déjà E. Becquerel trouvait que les courants observés sur les actinomètres à lames propres étaient d'autant plus faibles que les lames étaient plus soigneusement nettoyées. •

9. Actinomètres à électrodes polarisables. — Becquerel a fait aussi l'observation importante que les lames de platine donnaient des effets différents dans les actinomètres selon qu'elles avaient été polarisées d'abord par l'oxygène ou par l'hydrogène. Grove (9) s'est occupé ensuite plus particulièrement des actinomètres à lames de platine polarisées.

Dewar (14) construit même un *électro-photomètre* à lames de platine polarisées. J. Waterhouse (31) observe la sensibilité des lames d'argent plongées dans l'eau distillée. Plus récemment Bose et Kochan (37) ont observé que des lames d'or polarisées anodiquement sont sensibles dans les acti-

nomètres. On peut mentionner aussi les expériences de M. Audubert (69, 70).

De toutes ces expériences il résulte que les électrodes polarisables montrent dans les actinomètres une sensibilité qui dépend du sens et de la grandeur de la polarisation qu'elles

I. — Élément Pt SO ⁴ Zn Pt		III. — Élément Pt SO ⁴ K ² Pt	
Temps	f. e. m. (millivolts)	Temps	f. e. m. (millivolts)
0	0	0	0
15"	— 0,8	30"	— 1,3
30"	— 1,0	1'	— 1,2
45"	— 1,1	2'	— 0,95
1'	— 1,07	3'	— 0,8
2'	— 1,0	4'	— 0,6
3'	— 0,92	5'	— 0,5
5'	— 0,72	7'	— 0,35
7'	— 0,6	10'	— 0,3
17'	— 0,1	15'	— 0,05

II. — Élément Hg SO ⁴ Zn Hg		IV. — Élément Hg SO ⁴ K ² Hg	
Temps	f. e. m. (millivolts)	Temps	f. e. m. (millivolts)
0	0	0	0
15"	— 0,1	15"	— 0,6
30"	+ 0,2	1'	— 0,45
1'	+ 0,7	2'	— 0,1
2'	+ 0,9	3'	+ 0,25
3'	+ 1,1	4'	+ 0,55
5'	+ 1,5	5'	+ 0,75
		6'	+ 0,9
		7'	+ 1,05
		8'	+ 1,2
		9'	+ 1,3

avaient subie avant d'être éclairées. Ces effets dus à la polarisation introduisent donc une complication de plus. Aussi je ne dirai que quelques mots sur les expériences que j'ai fait moi-même sur les éléments polarisables à électrodes de mercure et de platine en insistant davantage sur le cas plus simple des éléments contenant des électrodes métalliques plongées dans des solutions de leurs sels.

Je me suis servi dans ces expériences des vases en forme de H (page 17). Les électrodes étaient des fils de platine soudés au fond des deux parties du vase. Les solutions étaient

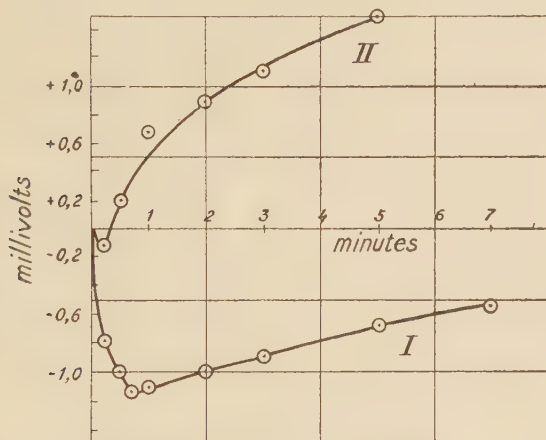


Fig. 3.

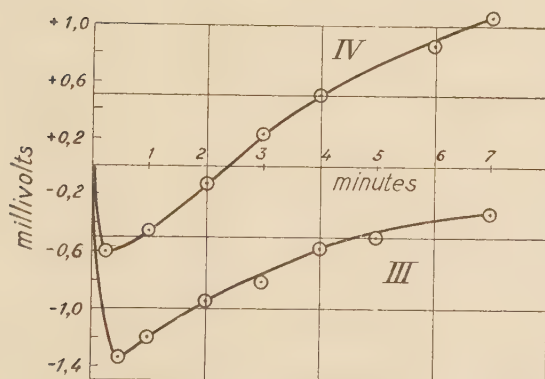


Fig. 4.

décinormales. On éclairait avec la lumière totale d'une lampe à vapeurs de mercure dans le quartz (régime : 2,75 amp. $\times$ 80 volts) placée à 34 cm. de l'électrode. Les tableaux I, II, III, IV et les figures correspondantes (fig. 3 et 4) résument

ces observations. La première se rapporte au sulfate de zinc et la deuxième au sulfate de potassium. On éclairait d'abord l'actinomètre ayant comme électrodes les fils de platine (courbes I et III), ensuite on couvrait ces fils avec du mercure qu'on versait dans l'élément de manière à former des larges électrodes de mercure. L'électrolyte restait le même. Quand on éclairait ces électrodes de mercure on obtenait une variation de la f. e. m. donnée par les courbes II et IV.

L'effet négatif qu'on observe au début de l'éclairement a son origine sur l'électrode même et dépend principalement de l'état de polarisation de cette électrode. Cette proposition sera mieux établie dans la suite quand on verra qu'avec les mêmes solutions (§§ 12 et 13) ou avec les mêmes électrodes on parvient à supprimer cet effet négatif si l'on emploie des électrodes impolarisables.

Quand on emploie des électrodes considérées comme inaltérables, par exemple en platine, d'autres causes d'erreur peuvent être mises en évidence. J'ai observé souvent que des électrodes de platine sous la forme de lames de quelques centimètres carrés de surface prenaient un aspect terni et légèrement jauni par un long séjour dans certains électrolytes. Cette modification de la surface des électrodes de platine entraîne un grand accroissement de sensibilité à la lumière. L'expérience qui suit se rapporte à un actinomètre de forme A (page 17) constitué par deux électrodes horizontales de platine de 2 centimètres carrés environ de surface et une solution de SO^4Cu légèrement acidulée qui avait servi à l'électrolyse d'une lame de cuivre. On voit sur la figure 5 que ces forces e. m. accidentelles peuvent atteindre des valeurs considérables.

J'ai pu constater des phénomènes analogues sur des lames de platine ayant séjourné dans une solution 1/10 n. de sulfate de nickel pur. Les lames paraissaient légèrement jaunies.

La couche formée sur les électrodes de platine ne se dissout

pas dans les acides dilués. L'acide azotique concentré la dissout assez difficilement. On arrive à la faire disparaître en

Pt SO ₄ Cu Pt			
Temps	f. e. m. (millivolts)	Temps	f. e. m. (millivolts)
0	— 0,5	5'	— 9
15"	— 28,0	7'	— 6
30"	— 28	Obscurité	
1'	— 27		
2'	— 22	0	— 6
3'	— 17	30"	— 2
4'	— 12	2'	+ 4

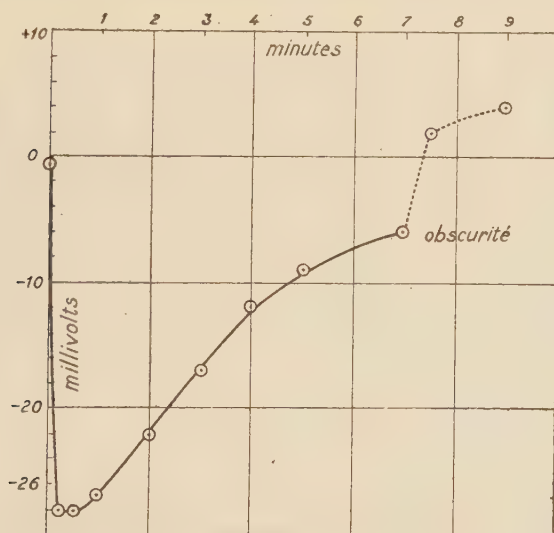


Fig. 5.

laissant les lames séjourner plusieurs heures dans un mélange d'acide sulfurique concentré et de bichromate de potassium. Il est au contraire facile d'enlever cette couche

sensible en frottant les lames avec du papier Joseph. On constate alors que la sensibilité des lames à la lumière est considérablement réduite, ce qui ne laisse pas de doute sur la relation entre cette couche et la sensibilité des lames à la lumière.

Voici par exemple ce qu'on observe sur une lame de platine ayant séjourné dans une solution 1/10 n. de SO_4Ni . La lumière produit quand on éclaire l'électrode ternie une f. e. m. qui prend les valeurs suivantes :

Au début	19,2 millivolts
Après avoir essuyé la lame avec du papier Joseph	8,2 »
Après l'avoir ensuite lavée avec de l'acide azotique conc.	4,0 »
Après l'avoir passée dans la flamme	2,0 »

Une lame altérée de la manière décrite plus haut garde donc la propriété de donner des courants négatifs quand, après l'avoir lavée rapidement à l'acide azotique comme on le fait habituellement, on constitue avec elle un nouvel actinomètre contenant un autre électrolyte. On conçoit alors que cette modification des lames de platine peut devenir une source d'erreurs systématiques. Ces considérations s'appliquent *à fortiori* aux lames de platine platinées employées par quelques auteurs. Ces lames sont en effet plus aptes à garder dans les porosités de leur surface des impuretés comme celles que je viens d'indiquer et on ne peut pas les nettoyer par frottement.

Quant à l'origine et à la nature de ces altérations il n'est pas facile de les élucider. Quelque fois j'ai observé que de pareils dépôts pouvaient se former par sédimentation quand on employait des électrolytes présentant un léger trouble. Il serait à envisager aussi l'accroissement possible de l'activité chimique des gaz contenus dans le platine, sous l'influence de la lumière. Ces gaz, surtout l'oxygène, agissant ainsi avec

plus de vigueur pendant et après l'éclairement pourraient produire des réactions où interviendrait l'électrolyte. Le changement d'aspect des électrodes serait dû au produit visible de cette réaction.

Il est bon de signaler aussi que des altérations permanentes des électrodes de platine ont été observées par les physiciens qui se sont occupé des phénomènes de polarisation. Berthelot ⁽¹⁾ avait conclu à l'existence de véritables hydrures et oxydes de platine. On peut trouver des détails sur cette question dans le travail très complet de M. E. Rothé ⁽²⁾ sur la polarisation des électrodes.

Éléments réversibles (I)

(Effets dus aux altérations chimiques).

Dans le désir d'éviter autant que possible les effets accessoires de la polarisation des électrodes, que je viens de signaler, j'ai fait par la suite porter mes recherches sur des éléments constitués par des électrodes métalliques plongeant dans des solutions de leurs sels.

Paccinotti (10) et plus tard Alegretti (36) avaient déjà fait quelques expériences sur des piles semblables. G. C. Schmidt (35) a fait avec soin des expériences sur des éléments réversibles dont les électrodes en platine étaient couvertes, par électrolyse, d'une couche du métal à étudier. La sensibilité de son galvanomètre était de $2,2 \cdot 10^{-11}$ ampères pour un millimètre à un mètre. Schmidt conclut que la lumière ne produit que des courants électriques extrêmement faibles dans ces sortes de piles ; courants qui peuvent toujours être imputés à des actions secondaires comme par exemple à une variation de la polarisation qui subsiste toujours dans ces

(1) M. BERTHELOT, Recherches sur l'absorption des gaz par le platine. *Journal de physique*, 2^e série, t. I, 1882, p. 341.

(2) E. ROTHÉ, Contribution à l'étude de la polarisation des électrodes. *Ann. de Phys.*, 8^e série, t. 1 (1904), p. 264.

piles. Dans ces éléments réversibles les phénomènes de polarisation ne sont pas, en effet, complètement supprimés.

Ainsi, un élément $\text{Ni}|\text{SO}^4\text{Ni}|\text{Ni}$ possède toujours, comme on le sait, une polarisation notable. En tout cas, la polarisation, quoique n'étant pas supprimée, est pourtant réduite au minimum et on diminue ainsi une des sources les plus gênantes d'actions secondaires. On arrive à réduire encore la polarisation en faisant bouillir les solutions d'électrolytes employées, ce que j'ai toujours fait pour les éléments présentant une tendance à la polarisation. En plus, ces solutions étaient filtrées avec soin pour éviter les dépôts par sédimentation pouvant conduire, comme on l'a vu, à des erreurs considérables. Ces éléments réversibles montrent alors habituellement (excepté l'élément au nickel) une f. e. m. initiale extrêmement faible, ce qui est un avantage précieux quand on veut mesurer de très petites f. e. m. produites par la lumière. Comme on le verra, le coefficient de température de ces éléments est très élevé. Une petite différence de température peut produire des perturbations plus grandes que l'effet à mesurer. Pour éviter ces perturbations, il suffit de protéger soigneusement les actinomètres contre les courants d'air en les enfermant dans des boîtes en carton ou en bois.

10. Élément réversible $\text{Cu SO}^4\text{Cu}|\text{Cu}$. — Une lame de cuivre pur, décapée à l'émeri fin et nettoyée à l'alcool ou à l'eau distillée, plongée dans une solution de sulfate de cuivre finit toujours par présenter une altération chimique. En effet, on voit d'abord la lame se ternir, puis se recouvrir ensuite d'une couche rouge brun ou rouge violacé qui, après quelques jours, devient verte.

Cette couche jouit d'une très grande sensibilité actino-électrique. Quand on éclaire un actinomètre formé par deux lames ainsi altérées et une solution de sulfate de cuivre on obtient un courant très intense; l'électrode éclairée devenant *négative* par rapport à celle qui reste dans l'obscurité.

La grande sensibilité à la lumière de cette couche qui se forme sur le cuivre nous permet de déceler sa présence avant qu'elle ne soit devenue visible. L'expérience suivante se rapporte à un élément constitué avec des électrodes de cuivre décapées, polies et lavées, plongées dans une solution 1/10 n.

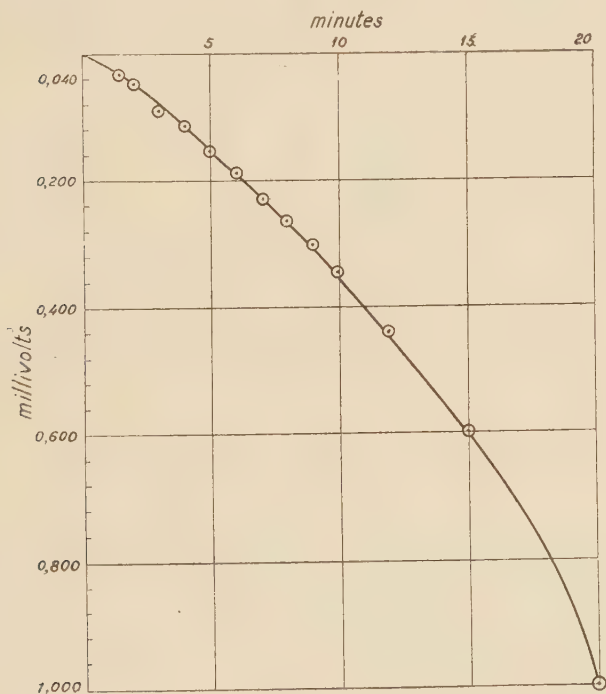


Fig. 6.

de SO_4Cu non bouillie. La source de lumière était la radiation totale d'une lampe à vapeur de mercure dans le quartz (2,75 amp. $\times$ 80 volts) placée à 32 cm. de l'électrode. A des moments déterminés, comptés depuis le moment de l'immersion des lames dans la solution, on éclairait une des électrodes pendant une durée de 15 secondes. Le résultat est donné dans le tableau suivant et la courbe 6. Ces mesures

ont été faites par la méthode du voltmètre (page 25). La première colonne du tableau donne les temps (en minutes) depuis la formation de l'élément ; la deuxième, les f. e. m. produites par la lumière (en millivolts).

Temps (minutes)	f. e. m. (millivolts)	Temps (minutes)	f. e. m. (millivolts)
1,5	0,034	9	0,306
2	0,042	10	0,357
3	0,085	12	0,442
4	0,110	15	0,595
5	0,153	20	1,003
6	0,187	25	1,768
7	0,229	35	8,500
8	0,263		

On voit que la sensibilité de l'électrode de cuivre croît lentement d'abord, ensuite très vite. Après un temps suffisamment long (quelques jours) on trouve une sensibilité à peu près stationnaire.

Une lame de cuivre étant restée quelques jours dans le sulfate de cuivre 1/10 n. donnait quand elle était éclairée (éclairement continu) le résultat suivant (tableau et courbe 7).

La vitesse avec laquelle se produit cette altération dépend pour une même solution du traitement des lames. Ainsi, les lames bien polies s'altèrent plus difficilement que les lames couvertes d'un dépôt électrolytique. Les électrodes de cuivre décapées à l'acide azotique et lavées à l'eau distillée sont attaquées, elles aussi, plus vite que les lames polies ⁽¹⁾.

La grandeur de la f. e. m. négative que l'on observe

(1) On peut obtenir une surface bien propre sur une lame de cuivre en chauffant fortement cette lame et en l'introduisant vite dans un verre à essais contenant de l'alcool méthylique où on la laisse se refroidir. La réduction de l'oxyde de cuivre par l'alcool laisse une surface de cuivre très propre, mais poreuse. Les lames ainsi nettoyées s'altèrent très vite dans la solution de SO_4Cu , ce qui tient sans doute à la facilité avec laquelle est attaqué le cuivre très finement divisé qui couvre ces lames.

quand les lames de cuivre sont déjà altérées masque généralement les autres effets que pourrait produire la lumière. Dans le cas d'une lame sur laquelle cette altération ne se

Temps (minutes)	f. e. m. millivolts	Temps (minutes)	f. e. m. (millivolts)
0	0	12	— 37,6
0,5	— 37,6	Obscurité	
1	— 39,0	0	— 37,6
2	— 39,0	1	— 3,5
3	— 38,3	2	— 1,8
10	— 37,6	3	— 1,4
		10	0

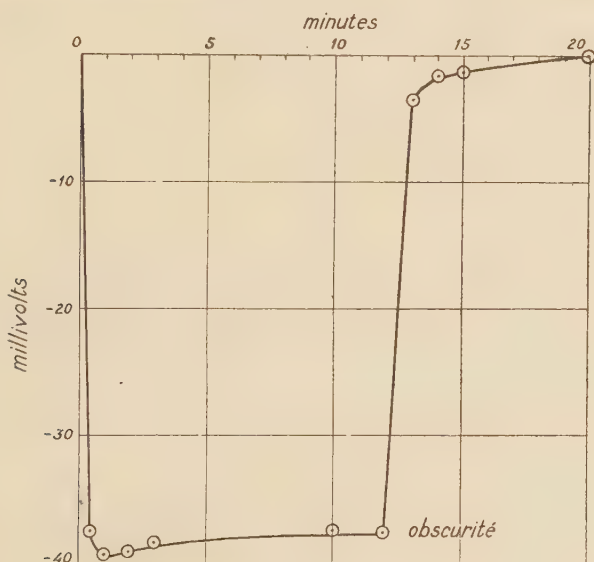


Fig. 7.

produit pas trop vite, on peut néanmoins mettre en évidence un autre effet de la lumière à condition d'opérer immédiatement après l'immersion des lames dans la solution. Cet

autre effet est contraire à l'effet précédent et beaucoup plus petit. On le rencontrera dans tous les autres actinomètres ; il est dû, comme on le verra, à l'action calorifique du rayonnement. Ainsi, on avait dans une pareille expérience pour un éclaircissement continu de 1 minute (méthode du voltmètre) :

Temps (secondes) . . .	0	5	15	30	60
f. e. m. produites par la lumière (millivolts) . .	0	- 0,16	- 0,10	+ 0,02	+ 0,10

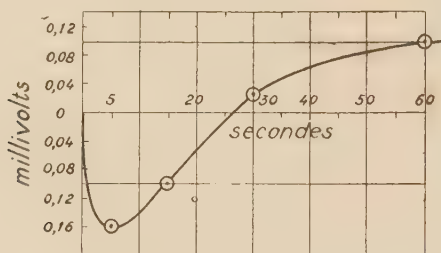


Fig. 8.

A cause de la longue durée d'oscillation du galvanomètre, la courbe de la figure 8 qui représente ces résultats n'indique pas exactement l'évolution du phénomène : les f. e. m. données par le galvanomètre sont un peu en retard sur les temps. L'existence de la f. e. m. *positive* en ressort pourtant nettement.

Ce même élément fermé en court circuit pendant une demie heure donnait ensuite, quand il était éclairé, une f. e. m. négative très grande (-8 millivolts) et la surface du cuivre était visiblement altérée.

Il resterait à établir la nature de l'altération chimique produite sur le cuivre. De pareilles études ne forment pas l'objet de ce mémoire, aussi je me contenterai de quelques brèves indications.

On peut d'abord s'assurer que ce ne sont pas les traces d'acide que pourrait contenir la solution de SO_4Cu qui produisent cette altération. En effet, une lame de cuivre qui a séjourné dans l'eau acidulée d'acide sulfurique montre une altération toute différente : elle se couvre d'une couche *noire* beaucoup moins sensible à la lumière que la couche verte et donnant, quand elle est éclairée, une force électromotrice *positive*. On peut aussi s'assurer que la formation de la couche sensible ne nécessite pas l'éclairement de la lame : cette couche se forme aussi bien quand on garde l'actinomètre dans l'obscurité ; toutefois, l'altération se produit plus vite à la lumière qu'à l'obscurité.

J'ai observé aussi que l'altération se produit plus difficilement si l'on prend le soin de faire bouillir d'abord la solution de sulfate de cuivre. Quand une lame de cuivre a séjourné dans un verre à essais rempli d'une solution bouillie de sulfate de cuivre, l'altération commence toujours par le bout de la lame qui est le plus près de la surface du liquide. L'air dissous dans la solution est donc une des causes qui produisent cette altération chimique. Cette remarque est en accord avec celle faite par M. Pionchon et Mlle Démora (72). Ces auteurs ont signalé, comme je l'avais fait, que les lames de cuivre s'altèrent dans les solutions cuivriques, mais ils ont signalé que l'altération des lames de cuivre ne se produit plus si la solution et les lames sont contenues dans un flacon bien rempli et complètement bouché.

Les mêmes auteurs ont cherché à se rendre compte de la constitution de la couche sensible (couche rouge-violacé) par une analyse chimique directe, analyse qui les autorise à penser que l'on est en présence d'un sous-oxyde de cuivre (Cu_2O).

Je rappelle avant de clore ce paragraphe, que Pellat (16) avait observé une variation de la f. e. m. quand il éclairait un élément de Daniell, variation qui pouvait atteindre $1/40$ de sa valeur.

La f. e. m. de la pile diminuait et l'effet était plus grand quand la lumière tombait sur les parties verdies de l'électrode de cuivre. Il ne faut pas hésiter à attribuer aux variations observées par Pellat des causes identiques à celles étudiées plus haut.

11. Élément réversible $\text{Ni}|\text{SO}^4\text{Ni}|\text{Ni}$. — Des phénomènes d'altération chimique des électrodes peuvent être observés aussi dans le cas d'un élément réversible au nickel. Toutefois, les phénomènes ne sont pas aussi réguliers que ceux observés sur le cuivre. La polarisation de cet élément rend les mesures plus difficiles. L'altération du nickel se produit plus lentement et les forces électro-motrices obtenues sous l'influence de la lumière sont plus petites et *positives*. Quelquefois il suffit d'une dizaine d'heures pour obtenir une couche visible dont la couleur est brune ou jaune verdâtre.

Le tableau et la courbe (fig. 9) montrent ce qu'on obtient sur un pareil élément, constitué depuis 8 jours et dont les lames montraient une altération visible, pour un éclaircissement produit avec la même source placée à la même distance que précédemment.

Les forces électromotrices sont déterminées par la méthode de zéro.

La courbe I montre le phénomène intégral. La courbe II ce que l'on obtient après avoir essuyé simplement les électrodes avec du papier Joseph. Enfin, la courbe III, ce qu'on obtient après avoir décapé les lames à l'émeri.

Je dois ajouter que les lames de nickel que j'ai employées, vérifiées au point de vue de leur pureté chimique, montraient toujours des traces de fer.

12. Élément réversible $\text{Hg}|\text{NO}^3\text{Hg}|\text{Hg}$. — On construit cet élément *avec du mercure purifié et distillé* qu'on verse dans les deux parties d'un vase en forme de H. L'électrolyte est une solution d'azotate mercureux dans l'eau distillée à

laquelle on ajoute, pour faciliter la dissolution de l'azotate, une très faible quantité d'acide azotique concentré dans la proportion de 1-2 gouttes pour 10 cm³ de solution.

L'élément formé d'après ces indications donne, quand une de ses électrodes est éclairée, une f. e. m. positive qui

Temps	F. e. m. (millivolts)		
	I	II	III
0	0	0	0
1'	—	—	0,4
2'	21,9	4,5	0,46
3'	—	5	0,7
5'20"	23,4	—	—
9'30"	24	—	—
15'	24,3	—	—

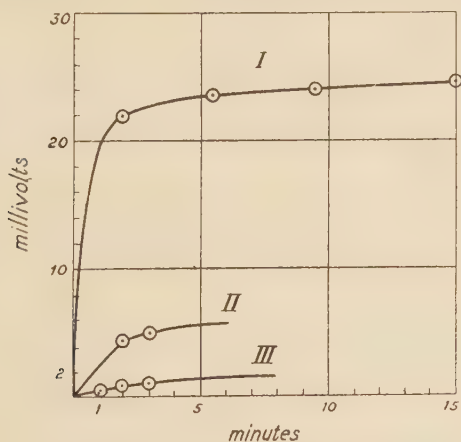


Fig. 9.

croît proportionnellement au temps d'éclairement et qui ne disparaît que lentement quand on supprime celui-ci. Cette f. e. m. résulte de l'échauffement du contact électrode-électrolyte comme on le montrera plus loin (§ 16).

Souvent, après un séjour assez long dans l'azotate mercurieux, la surface du mercure avait perdu son éclat du début : elle apparaissait légèrement ternie. Je n'ai observé cependant aucune sensibilité pouvant être reliée à cette légère altération. Par contre, des électrodes de mercure dont la surface était altérée dans d'autres conditions comme, par exemple, par un séjour dans l'acide chlorhydrique, par des vapeurs de brome ou d'iode, ou par l'hydrogène sulfuré, montraient toujours une grande sensibilité à la lumière. Je décrirai quelques-uns de ces actinomètres, constitués avec des électrodes de mercure altéré, dans le troisième chapitre de ce travail.

13. Autres éléments réversibles. — Outre les éléments décrits, à électrodes de Cu, de Ni et de Hg, j'ai étudié l'effet de la lumière sur un grand nombre d'éléments réversibles par rapport au cation.

Dans aucun cas je n'ai obtenu des f. e. m. aussi grandes que pour les éléments au cuivre et au nickel quoique le plus souvent l'altération de la surface de l'électrode était parfaitement visible.

Quand la f. e. m. reliée à l'altération chimique des électrodes est très petite, on trouve des difficultés à la séparer de l'effet calorifique surtout si ces deux f. e. m. sont du même sens.

Le fait que la première de ces deux f. e. m. s'établit et disparaît brusquement avec la lumière, constitue un premier procédé de séparation. Un autre résulte du fait qu'il faut toujours quelque temps pour que la quantité de substance étrangère formée sur l'électrode soit suffisante pour donner, à la lumière, une f. e. m. mesurable. En mesurant les f. e. m. autant qu'il est possible immédiatement après l'immersion des électrodes dans la solution de leurs sels on peut alors, le plus souvent, mettre en évidence l'effet calorifique. Toutefois, nous n'aurons d'éléments suffisants nous permet-

tant d'affirmer que, dans certains cas, on est en présence d'un effet dû uniquement à la chaleur qu'après avoir déterminé la quantité de chaleur envoyée par la source et le coefficient de température des éléments, ce qu'on fera dans le paragraphe suivant.

Le zinc dans le sulfate de zinc se couvre d'une couche blanchâtre qui semble très peu sensible à la lumière car elle donne un faible effet positif de l'ordre de $1/30$ millivolts (Dans toutes les expériences qui vont suivre, l'éclairement était identique à celui des expériences précédentes). Une altération visible se produit aussi sur le zinc dans l'azotate de zinc; la f. e. m. que produit la lumière est toujours positive et plus grande que dans le cas précédent, elle peut atteindre, quelques heures après, la formation de l'élément 0,5 millivolt.

L'argent dans l'azotate d'argent ne donne qu'un faible effet *négatif* qui peut être attribué en grande partie à la chaleur, car cet élément a, comme on le verra, un coefficient de température négatif. Le plomb dans l'azotate de plomb donne un faible effet positif bien en accord avec celui que devrait produire la chaleur du rayonnement (page 50) quoique sa surface se soit visiblement altérée.

Le platine dans une solution de chlorure de platine, quand on prend la précaution d'employer des lames parfaitement propres et de faire bouillir la solution pour réduire les effets de la polarisation, ne montre plus, quand il est éclairé, qu'un faible effet positif qui doit être attribué à la chaleur (p. 50).

Le cadmium s'altère dans une solution de sulfate de cadmium en se recouvrant d'une couche grise à laquelle est relié un faible effet négatif. Quand on prolonge l'éclairement, cet effet négatif est masqué par l'effet positif dû à la chaleur.

14. Conclusion — En résumé, il résulte de ces expériences sur des éléments réversibles que *le plus souvent les électrodes métalliques employées s'altèrent chimiquement dans des solutions de leurs sels et que la couche ainsi formée jouit, généralement, de propriétés actino-électriques.*

Eléments réversibles (II)

Mise en évidence des effets dûs à la chaleur.

15. Détermination du coefficient de température des éléments. — Dans les expériences décrites on dirigeait sur l'électrode des actinomètres la lumière *totale* d'une lampe à vapeurs de mercure dans le quartz. Ce rayonnement chauffe l'actinomètre et l'effet calorifique est dû à l'ensemble des radiations infra-rouges, visibles et ultra-violettes. L'échauffement de l'enveloppe en quartz produit la majorité du rayonnement infra-rouge.

Le rapport entre l'énergie transportée par le rayonnement visible et ultra-violet et l'énergie du rayonnement total varie pour une même lampe avec son régime. Des mesures faites par MM. Fabry et Buisson⁽¹⁾ sur des lampes à vapeurs de mercure dans le quartz il résulte que pour des régimes poussés l'énergie des radiations ultra-violettes ($\lambda < 3\,200 \text{ \AA}$) peut atteindre 9 o/o de l'énergie totale rayonnée par la lampe. L'ensemble des radiations visibles et ultra-violettes peut donc facilement dépasser le dixième de l'énergie totale rayonnée. Il résulte que si l'on supprimait à l'aide de filtres convenables toutes les radiations infra-rouges l'effet calorifique serait en grande partie réduit mais non pas supprimé. Ce qu'on peut d'ailleurs vérifier aisément à l'aide de la pile thermo-électrique. Et ce que j'ai vérifié aussi sur les actinomètres : en obligeant la lumière à traverser, avant d'arriver sur les

⁽¹⁾ FABRY ET BUISSON. Sur le rayonnement des lampes à vapeur de mercure. *Comptes Rendus*, t. 153, 1911, p. 93.

électrodes des couches d'eau de quelques centimètres d'épaisseur on n'arrive pas à supprimer complètement la f. e. m. attribuable à la chaleur.

Le contact métal électrolyte se conduit en effet comme la soudure d'un couple thermo-électrique dont la sensibilité est beaucoup plus grande que dans le cas des soudures métalliques. Par exemple une différence de température 1°C . entre les deux contacts métal-électrolyte d'un élément $\text{Zn}|\text{SO}^4\text{Zn}|\text{Zn}$ produit une f. e. m. de 1,1 millivolt, 400 fois plus grande que si le liquide était remplacé par du plomb. Si le dispositif avec lequel on mesure les f. e. m. est sensible au micro-volt une différence de température de $1/1\,000$ degré entre les deux électrodes se traduit par une f. e. m. mesurable. Cet exemple nous fait comprendre facilement la grandeur des f. e. m. produites par la chaleur transportée par le rayonnement.

Pour me rendre compte si la f. e. m. observée quand on éclaire une électrode non polarisée et dépourvue des effets dus à l'altération chimique, peut être attribuée uniquement à la chaleur, j'ai procédé de la manière suivante : j'éclaire pendant un temps déterminé une pile réversible qui ne montre pas d'effet dû à l'altération chimique, et je note la variation de f. e. m. observée. Ensuite je remplace l'électrode éclairée par un thermomètre sensible et je note l'élévation de température pour une même durée d'éclairement que plus haut. Le coefficient de température de l'élément permet de calculer la force électro-motrice qu'il doit montrer pour cette élévation de température. On peut alors vérifier si les forces électro-motrices ainsi calculées concordent avec celles observées. Le procédé indiqué exige la connaissance des coefficients de température des éléments. J'ai déterminé ces coefficients directement dans les conditions même de l'expérience par une méthode semblable à celle employée par Bouty ⁽¹⁾. La

(1) E. BOUTY. Phénomènes thermo-électriques et électro-thermiques au contact d'un métal et d'un liquide *Journal de Physique*, t. 9, pp. 229 et 306, 1880.

figure 10 montre la légère modification que j'ai apportée dans ce but à mon dispositif expérimental. Les deux thermomètres T et T' étaient placés le plus près possible des électrodes E et E'. Dans un des vases V ou V' on versait de l'eau chaude.

Après que la force électro-motrice due à la différence de température entre les deux contacts atteignait un maximum

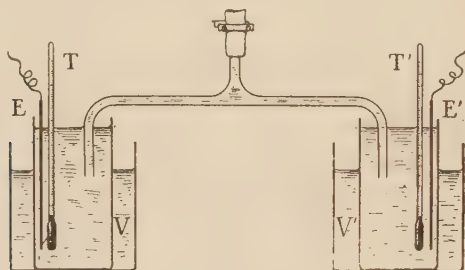


Fig. 10.

elle commençait à diminuer lentement parce que le vase chaud se refroidissait. On notait les températures t et t' de deux thermomètres et les f. e. m. pendant cette période de refroidissement. La mesure des f. e. m. se faisait par la méthode de zéro.

Il n'y a de remarque particulière à faire que pour l'élément $\text{Pt}|\text{PtCl}_4|\text{Pt}$ qui tend facilement à se polariser. On doit nettoyer parfaitement les lames et chauffer la solution.

Comme exemple je donne deux mesures ayant servi à la détermination du coefficient de température de l'élément $\text{Pt}|\text{PtCl}_4|\text{Pt}$.

L'électrolyte était une solution 1/100 n. de PtCl_4 bouillie. La mesure des f. e. m. était faite pendant le refroidissement du liquide, par la méthode de zéro. La première colonne du tableau suivant donne la différence de température $T - T'$

entre les deux vases V et V', la seconde les f. e. m. e en millivolts.

Mesure I		Mesure II	
T — T' degrés centigrades	e millivolts	T — T' degrés centigrades	e millivolts
23	17,69	22	17,40
20,25	15,87	19,5	15,16
18,25	14,17	16,5	12,77
17	12,95	14,75	11,51
15	11,33	13,5	10,38
13	10,02	12	9,26
11,5	8,82	10,5	7,90
10	7,28	8,5	6,19
9	6,07	7,5	5,28
8,25	5,42		
14,75	12,27	14,50	12,12

Les points obtenus, en portant en abscisses les températures et en ordonnées les forces électromotrices correspondantes, se placent très sensiblement sur une droite comme le montre la figure 11. Le coefficient angulaire de cette droite est le coefficient de température m de l'élément.

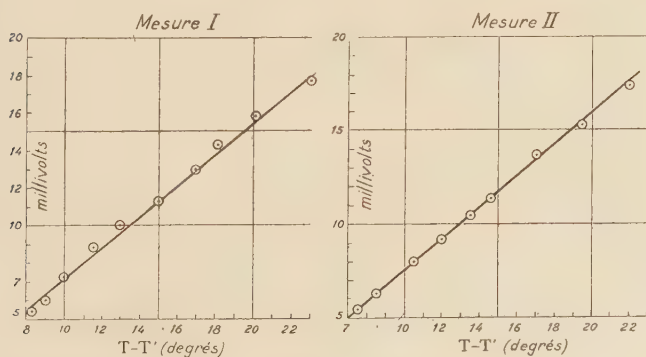


Fig. 11.

Les deux mesures conduisent pareillement à la valeur

$m = 0,83$ (m étant exprimé en millivolts par degré centigrade).

J'ai de même obtenu pour l'élément $\text{Pb}|\text{NO}^3\text{Pb}|\text{Pb}$ un coefficient de température de $+ 0,21$ millivolts par degré.

Les résultats obtenus sur les autres éléments sont résumés dans le tableau suivant :

Élément	Coefficients de température en millivolts par degré centigrade	
	Mesures de l'auteur	Mesures de Bouty ⁽²⁾
$\text{Zn} \text{SO}^4\text{Zn} \text{Zn}^{(1)}$	+ 1,10	+ 1,14
$\text{Pb} \text{NO}^3\text{Pb} \text{Pb}$	+ 0,21	?
$\text{Cu} \text{SO}^4\text{Cu} \text{Cu}$	+ 0,72	+ 0,76
$\text{Hg} \text{NO}^3\text{Hg} \text{Hg}$	+ 0,15	+ 0,15
$\text{Ag} \text{NO}^3\text{Ag} \text{Ag}$	— 0,25	— 0,18
$\text{Pt} \text{PtCl}^4 \text{Pt}$	+ 0,83	+ 0,80

(¹) Pour le zinc non amalgamé. L'élément au zinc amalgamé a un coefficient de température plus petit (Bouty).
 (²) Bouty donne les forces e. m. en Daniells. J'ai multiplié ses f. e. m. par 1,1 pour les transformer en volts.

On voit que les nombres que j'ai trouvés pour les coefficients de température sont généralement en accord avec ceux donnés par Bouty. Ce n'est que pour l'élément $\text{Ag}|\text{NO}^3\text{Ag}|\text{Ag}$ que j'ai trouvé un nombre sensiblement plus grand. Bouty signale d'ailleurs (*loc. cit.*, page 240) les difficultés qu'on éprouve à faire une détermination exacte pour cet élément.

Pour les autres éléments réversibles non cités dans le tableau je n'ai fait que des mesures qualitatives. Ainsi j'ai trouvé un coefficient *négalif* pour l'élément $\text{Ni}|\text{SO}^4\text{Ni}|\text{Ni}$ et *positif* pour l'élément $\text{Cd}|\text{SO}^4\text{Cd}|\text{Cd}$, en accord avec les observations de Bouty.

16. Mesure et calcul de l'effet dû à la chaleur. — Dans le tableau suivant et dans la figure 12 je donne d'autre part

l'accroissement de la f. e. m. quand on éclaire une des électrodes des éléments $\text{Pt}|\text{PtCl}_4|\text{Pt}$ et $\text{Pb}|\text{NO}^3\text{Pb}|\text{Pb}$.

Élément $\text{Pt} \text{PtCl}_4 \text{Pt}$		Élément $\text{Pb} \text{NO}^3\text{Pb} \text{Pb}$	
temps (minutes)	forces e. m. (microvolts)	temps	forces e. m. (microvolts)
1	3	2'15"	25
2	13	3'	40
3	42	4'	55
4	78	5'	65
5	114	7'30"	90
6	160	8'45"	105
7	204	10'15"	130
8	246	12'15"	160
9	288	15'	190
10	324		
11	366		
12			

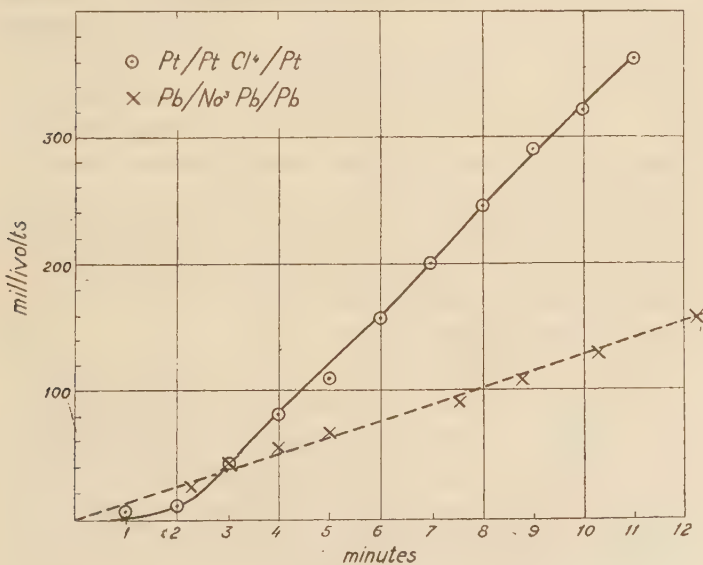


Fig. 12.

On voit qu'à partir d'un certain moment l'accroissement

de la f. e. m. avec le temps est parfaitement régulier, les courbes étant sensiblement des lignes droites. L'échauffement T de la solution dans le vase éclairé, mesuré avec le thermomètre, était de $0^{\circ}6$ centigrade pour l'élément au platine et de $0^{\circ}7$ pour l'élément au plomb pour 10 minutes d'éclairement continu. La f. e. m. produite par la lumière, e_t , au bout du temps t est donnée par :

$$e_t = m \cdot T_t$$

ou $m = \frac{de}{dT}$ est le coefficient de température de l'élément. Cette force électro-motrice e est d'autre part mesurée directement. On peut constituer le tableau suivant des résultats donnant les valeurs calculées et mesurées pour une minute d'éclairement.

Élément	Coeff. de temp. en millivolts	Élévation de temp. dans le vase éclairé	F. e. m. produite par l'éclairement en millivolts	
			calculée	mesurée
Pt PtCl ⁴ Pt	0,83	0°06	0,050	0,040
Pb NO ³ Pb Pb	0,21	0°07	0,014	0,013

J'ai pu établir des résultats analogues pour les éléments Hg|NO³Hg|Hg et Cd|SO⁴Cd|Cd.

Ces résultats permettent de conclure que l'effet observé, aux erreurs de mesure près, peut être attribué uniquement à la chaleur transportée par le rayonnement. La concordance des nombres correspondant aux effets mesurés et calculés, sans être parfaite, peut être considérée comme satisfaisante vu les causes d'erreur difficiles à éviter. C'est surtout la mesure directe de la température dans le vase éclairé qui entraîne des erreurs produites par le fait que la quantité de chaleur absorbée par le thermomètre et par l'électrode sont

différentes parce que leurs capacités calorifiques ne sont pas les mêmes. D'autre part il faut veiller à ce que la lumière traverse la même couche d'électrolyte avant d'arriver sur l'électrode ou sur le thermomètre car les couches supérieures de la solution appauvrissent le rayonnement d'une partie de son énergie ⁽¹⁾.

17. — On ne peut pas songer à appliquer le procédé décrit plus haut aux éléments réversibles contenant des électrodes qui subissent des altérations chimiques sensibles à la lumière (comme c'est le cas pour l'élément $\text{Cu}|\text{SO}^4\text{Cu}|\text{Cu}$). Dans ces cas on peut seulement chercher qualitativement, alors qu'on opère le plus vite possible après la formation de l'élément, si la force électro-motrice produite par la lumière est du même sens que celle que doit produire un échauffement des électrodes. J'ai pu vérifier cette prévision sur tous les éléments réversibles que j'ai étudié sauf pour ceux qui, à cause de la grande f. e. m. initiale, ne se prêtent pas à ce genre d'expériences. A cette dernière catégorie appartiennent les éléments au nickel et à l'aluminium.

Dans le tableau suivant j'ai réuni les observations que j'ai faites sur un certain nombre d'éléments réversibles.

Élément	Coefficient de température	F. e. m. initiale produite par l'éclairement
$\text{Zn} \text{SO}^4\text{Zn} \text{Zn}$. . .	+	+
$\text{Cd} \text{SO}^4\text{Cd} \text{Cd}$. . .	+	+
$\text{Pb} \text{NO}^3\text{Pb} \text{Pb}$. . .	+	+
$\text{Cu} \text{SO}^4\text{Cu} \text{Cu}$. . .	+	+
$\text{Hg} \text{NO}^3\text{Hg} \text{Hg}$. . .	+	+
$\text{Ag} \text{NO}^3\text{Ag} \text{Ag}$. . .	—	—
$\text{Pt} \text{PtCl}^4 \text{Pt}$. . .	+	+

On voit que le seul élément donnant dans ces conditions

(1) On pourrait perfectionner la méthode décrite en utilisant des *thermomètres-électrodes* analogues à ceux déjà employés par Bouty.

une f. e. m. négative est l'élément $\text{Ag}|\text{NO}_3\text{Ag}|\text{Ag}$ qui possède précisément un coefficient de température négatif.

18. Conclusion. — Il est donc permis d'affirmer que pour les éléments réversibles que j'ai étudié, en absence de la polarisation et de toute altération chimique sensible à la lumière, l'effet produit par la lumière peut être expliqué par l'action calorifique qu'elle produit sur le contact électrode-électrolyte.

En réunissant cette conclusion à celle déjà établie au paragraphe 14 on peut résumer tous les résultats obtenus jusqu'ici en disant que : *sur les éléments réversibles ne présentant pas de polarisation et dans les conditions de mes expériences les forces électro-motrices produites par la lumière peuvent s'expliquer par la superposition de deux effets : le premier s'établissant et disparaissant brusquement avec la lumière est dû à une altération chimique de la surface des électrodes ; le second qui croît régulièrement avec la durée de l'éclairement est dû à un effet calorifique du rayonnement.*

19. Sur les expériences de M. Swensson. — J'ai déjà signalé (§ 2) que sur certains actinomètres l'action de la lumière consiste dans une modification de l'électrolyte. Dans ce travail j'ai laissé de côté l'étude de pareilles modifications mais les conclusions établies précédemment peuvent nous servir à l'interprétation de quelques expériences faites dans cette voie par d'autres chercheurs. M. Swensson par exemple (57) a cherché l'action de la lumière sur un grand nombre d'éléments formés avec des électrodes de platine et des solutions très diverses de sels minéraux. Les solutions étaient contenues dans des petits tubes à essai en quartz dans lesquels plongeaient les électrodes de platine. La source de lumière était une lampe à vapeurs de mercure dans le quartz placée le plus souvent à une distance de 10 cm. seulement de l'élément. La durée de l'éclairement était de *quelques heures*. Dans ces conditions on observe pour des solutions 1/10 n. de

SO^4Zn , SO^4Cu , SO^4Ni , quand on éclaire directement une des électrodes, une variation de la f. e. m. que je reproduis dans la figure 13 (*loc. cit.*, p. 30-37).

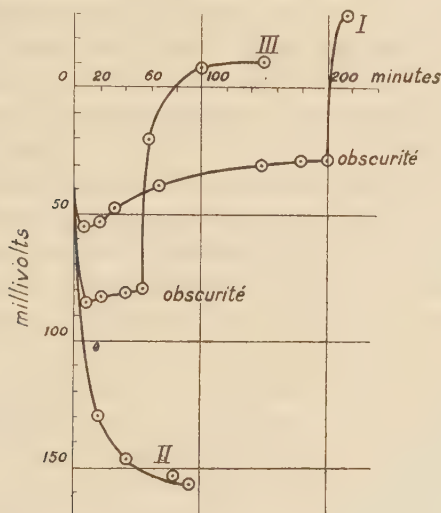


Fig. 13.

On voit que la lumière produit d'abord une grande f. e. m. *négative* à établissement presque instantané. Ensuite, sur le SO^4Zn et sur le SO^4Ni , on observe une f. e. m. *positive* qui croît à peu près régulièrement avec la durée de l'éclairement. On n'observe pas cette dernière f. e. m. sur l'élément au SO^4Cu .

M. Swensson explique la variation totale observée comme caractérisant le liquide éclairé, liquide qui subirait à la lumière ultra-violette une modification dont l'évolution serait représentée par les courbes de la figure 13. La modification consisterait (*loc. cit.*, p. 115) en une absorption d'énergie lumineuse par les molécules du liquide qui, arrivant ensuite en contact avec l'électrode de platine, modifieraient la différence de potentiel entre l'électrode et l'électrolyte.

Or les expériences que j'ai relaté plus haut (§§ 10-13) por-

tent justement sur des solutions identiques à celles étudiées par M. Swensson. J'ai montré que si l'on emploie des électrodes du même métal que celui du sel dissous, les f. e. m. qui s'établissent et disparaissent brusquement avec la lumière ont leur origine soit dans la polarisation, soit dans l'altération chimique de l'électrode. Quand cette altération est peu sensible à la lumière, comme c'est le cas pour les électrodes de zinc dans le sulfate de zinc, la variation brusque de la f. e. m. ne se produit plus. D'autre part j'ai montré que les mêmes solutions avec des électrodes de platine montrent toujours une sensibilité à la lumière qui doit être attribuée soit à la polarisation soit aux modifications de la surface de ces électrodes comme celles que j'ai décrites au paragraphe 9.

Il est donc permis de conclure que dans les expériences de M. Swensson, se rapportant aux solutions citées, *la grande f. e. m. négative qui s'établit brusquement au début de l'éclairement est un phénomène caractéristique des électrodes de platine et non pas des solutions employées.*

Dans la recherche d'un effet propre à la solution il sera indispensable de tenir compte de la remarque précédente. On devra aussi prendre toutes les précautions pour éviter un effet de la chaleur qui peut atteindre, comme on l'a vu, des valeurs appréciables. Enfin les radiations agissant sur les solutions de sels minéraux qu'à étudié M. Swensson, sont probablement de très courte longueur d'onde ($1\,800\text{--}2\,500\text{ \AA}$); quelques-unes des solutions incolores employées montrent effectivement une absorption dans cette région du spectre ultra-violet (voir plus loin p. 65).

L'hypothèse d'un commencement de décomposition chimique, pour un éclairement aussi intense et aussi prolongé que celui auquel M. Swensson soumettait ses éléments, serait probablement aussi à envisager. D'après M. Tian ⁽¹⁾ l'eau

(1) A. TIAN. Transformation et équilibre chimique de l'eau et des solutions de peroxyde d'hydrogène à la lumière ultra-violette, *Thèse*, Marseille 1915; aussi : *Ann. de Phys.*, t. 5, p. 248, 1916.

elle-même est décomposée en ses éléments par un éclairage intense avec la radiation $1850 \text{ \AA}$ de l'arc au mercure.

20. Eléments sans électrodes métalliques éclairées (1). — Pour étudier les effets que la lumière provoquerait dans le sein même de l'électrolyte il est beaucoup plus commode d'utiliser un appareil ne contenant pas des électrodes métalliques éclairées.

On est alors certain que les phénomènes observés ne sont pas reliés à la présence des électrodes métalliques.

J'ai fait quelques essais avec un dispositif expérimental représenté schématiquement dans la figure 14.

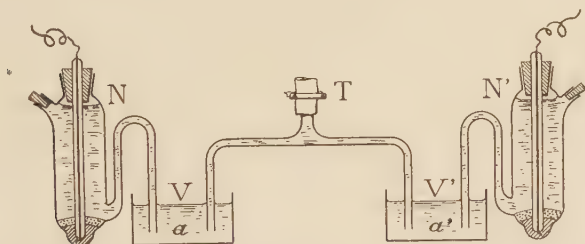


Fig 14.

Le dispositif VTV' employé dans les expériences précédentes était complété par deux électrodes normales au calomel N et N'.

L'origine des forces électro-motrices est en a et a' au contact de la solution à étudier avec la solution $1/10 \text{ n.}$ de KCl des éléments normaux.

Avec ce dispositif j'ai expérimenté sur une solution $1/10 \text{ n.}$ de sulfate de cadmium. Quand on éclairait le vase V conte-

(1) M. GOLDMANN, dans l'étude qu'il a faite des f. e. m. produites par la lumière sur des éléments à liquides fluorescents (45), avait employé, lui aussi, un dispositif sans électrodes métalliques mais constitué d'une manière toute différente de celui que j'utilise.

nant cette solution on n'obtenait qu'une très faible f. e. m. *positive* augmentant régulièrement avec le temps de l'éclairement. Diverses autres solutions salines ont été essayées de la même manière sans montrer aucun effet négatif ce qui fournit une nouvelle preuve à l'appui des conclusions précédemment établies (p. 46).

21. Certains auteurs ⁽¹⁾ ont cru voir dans les f. e. m. produites dans les actinomètres électro-chimiques des phénomènes en tout point analogues aux phénomènes photo-électriques ordinaires.

En ce qui concerne les actinomètres à électrodes propres, j'ai montré que toutes les f. e. m. observées s'expliquent par l'intervention des trois facteurs suivants : la polarisation, l'altération chimique et l'échauffement des électrodes. Aucune autre f. e. m. n'a été observée quand on éclairait ces éléments. Ce résultat ne doit pas nous surprendre. Admettons, en effet, que sur une électrode bien propre de l'un des éléments étudiés, en absence de tout autre effet secondaire, la lumière puisse produire, tout comme dans le vide, une émission de particules négatives. Si le courant produit par cette émission était du même ordre de grandeur que celui que donne le même métal placé dans le vide, on ne pourrait observer aucune déviation du galvanomètre car les courants photo-électriques ordinaires sont considérablement plus faibles que ceux pouvant être observés avec les galvanomètres ⁽²⁾. Les courants photo-électriques des cellules aux métaux alcalins, qui sont comme on le sait beaucoup plus intenses que ceux donnés par les autres métaux, sont tout juste observables avec les galvanomètres les plus sensibles.

L'emploi d'un galvanomètre beaucoup plus sensible que celui que j'utilisais ne permettrait pas de mettre en évidence

⁽¹⁾ MM. GOLDMANN (52), AUDUBERT (69).

⁽²⁾ Les courants photo-électriques sont en effet de l'ordre de 10^{-14} - 10^{-13} ampères tandis que le plus faible courant mesurable avec mon galvanomètre était de $5 \cdot 10^{-10}$ ampères.

l'effet photo-électrique supposé. En effet, l'ordre de grandeur des perturbations produites par les phénomènes accessoires : polarisation, altération chimique, effet calorifique est considérable par rapport au phénomène photo-électrique que l'on peut s'attendre à observer. Ce phénomène, s'il existe, serait donc complètement masqué par les effets accessoires dont j'ai parlé ⁽¹⁾.

La même hypothèse, appliquée aux électrodes polarisées, se heurte ici encore à l'objection essentielle concernant l'ordre de grandeur des effets observés.

Ces considérations me semblent suffisantes pour montrer l'impossibilité d'identifier les phénomènes observés dans les éléments étudiés avec les phénomènes photo-électriques ordinaires.

(1) Pour expliquer les courants observés sur ces électrodes polarisables j'ai déjà dit quelques mots d'une autre hypothèse possible (p. 24). D'après cette hypothèse la lumière pourrait augmenter l'énergie des gaz retenus à la surface de l'électrode. Ces gaz dont l'activité a été accrue par la lumière pourraient ensuite provoquer des réactions chimiques et par suite donner naissance à des courants électriques. Cette hypothèse, qui n'est pas encore suffisamment appuyée par l'expérience, me paraît plus conforme à la grandeur des effets observés.

DEUXIÈME PARTIE

ACTINOMÈTRES A ELECTRODES COUVERTES DE SUBSTANCES SENSIBLES A LA LUMIÈRE

22. Il est évidemment utile, pour arriver à expliquer les effets produits par la lumière sur les actinomètres électro-chimiques, d'étudier ce qui se passe quand on les éclaire avec des radiations monochromatiques. Les actinomètres à électrodes propres donnent des f. e. m. trop faibles pour qu'on puisse ainsi les étudier avec des radiations simples purifiées spectralement. Mais cette étude est possible avec des actinomètres à électrodes altérées. En effet la première différence entre les actinomètres à électrodes couvertes de substances sensibles à la lumière et les actinomètres à électrodes propres, étudiés dans le chapitre précédent, réside dans la grandeur des effets mesurés. Selon la substance sensible qui couvre les électrodes on peut obtenir, dans les mêmes conditions d'éclairement qu'au chapitre III, des f. e. m. considérables qui peuvent dans quelques cas atteindre 1/10 volt. Il en résulte tout d'abord que l'on pourra dans ces cas négliger les f. e. m. produites par la chaleur qui ne représentent qu'une bien faible partie de l'effet total. Mais surtout on pourra employer un séparateur de radiations avec ces actinomètres. La chose a d'autant plus d'importance que la majorité des chercheurs ont étudié ces appareils en lumière totale tandis que, au contraire, on ne possède que de très rares travaux sur leur sensibilité dans le spectre. C'est pour ces raisons que je dirai seulement quelques mots de mes

expériences en lumière totale (Chap. IV) et je m'occuperai par contre plus particulièrement (Chap. V) de l'étude de la sensibilité de ces appareils pour des radiations de longueurs d'ondes différentes, du spectre visible et *ultra-violet*.

CHAPITRE IV

Expériences en lumière totale.

23. Les principaux résultats auxquels ont abouti les travaux faits sur les actinomètres à électrodes couvertes de substances sensibles, étudiés *en lumière totale*, sont les suivants :

1° On a trouvé que les actinomètres les plus sensibles sont ceux constitués avec des lames métalliques couvertes de sels haloïdes d'argent, de cuivre et d'étain, d'oxydes ou de sulfures de ces métaux.

2° L'électrode éclairée devient le plus souvent *positive*. Cependant le chlorure d'argent déposé en couche très mince sur une lame de platine donne un effet *négatif* (Becquerel). De même une lame d'argent couverte de sulfure d'argent devient *négative* par éclaircissement (Rigollot). Le traitement par la chaleur peut changer le sens du courant donné par une électrode (Becquerel). Il semble aussi qu'on puisse obtenir des effets opposés selon l'épaisseur de la couche sensible déposée sur l'électrode (Becquerel, Garrison).

3° Les f. e. m. ne sont proportionnelles à l'intensité lumineuse que pour des faibles intensités de la lumière, ensuite la f. e. m. croît moins vite que l'intensité.

4° Le plus souvent l'effet de la lumière est presque instantané : un actinomètre placé dans un circuit comprenant un microphone peut donner un son de fréquence musicale quand le faisceau lumineux arrivant sur une des électrodes est intercepté au moyen d'un secteur tournant.

5° On observe toujours sur les actinomètres des phénomènes de « fatigue » qui consistent en ce qu'une électrode ayant subi l'action prolongée d'un éclaircissement intense donne ensuite un courant plus faible que celui que la même électrode donnait avant cet éclaircissement.

A toutes ces remarques correspondent autant de directions dans lesquelles on pourrait entreprendre des recherches nouvelles. Le travail que je présente n'a pas la prétention de mettre au point toutes les questions controversées concernant ces actinomètres. Je ne donnerai ici qu'une série d'observations que j'ai faites sur des actinomètres à électrodes de mercure altérées.

24. Actinomètres à électrodes de mercure altérées. — Bien qu'on sache depuis longtemps que les sels de mercure se modifient à la lumière, aucun des chercheurs antérieurs n'a eu recours à leur emploi dans les actinomètres (1).

L'emploi du mercure offre pourtant l'avantage qu'on peut s'assurer facilement, par distillation, de la pureté parfaite de ce métal. L'utilisation des vases en H et la facilité avec laquelle on obtient des altérations sensibles sur le mercure font de la construction de ces actinomètres une opération rapide et facile. Un désavantage par rapport aux électrodes solides résulte, par contre, de la mobilité de la surface de mercure : les couches sensibles produites sur le mercure ne peuvent garder longtemps une épaisseur uniforme.

J'ai été conduit à étudier les actinomètres à électrodes de mercure altérées par une observation fortuite que j'ai faite sur

(1) M. WILDERMAN (*Phil. Trans. of the Royal Soc.*, t. 226 (1906), p. 379) qui a essayé des actinomètres au bromure et au chlorure mercurieux n'a obtenu aucune variation de force e. m. à la lumière. L'explication en est très simple : ces actinomètres ne sont sensibles, comme on le verra plus loin, que pour des radiations ultra-violettes, radiations qui ne se trouvaient qu'en quantité négligeable dans la source lumineuse utilisée par M. Wilderman (lampe à acétylène).

une pile contenant des électrodes de mercure ayant séjourné longtemps dans l'acide chlorhydrique. Cette pile était sensible à la lumière. J'ai reconnu ensuite que d'autres *altérations* du mercure possèdent la même propriété.

On peut construire des actinomètres avec des électrodes de mercure recouvertes de couches très minces d'iodure mercurieux (Hg^2I^2), bromure mercurieux (Hg^2Br^2), chlorure mercurieux (Hg^2Cl^2), sulfure de mercure (HgS) et oxyde mercurique (HgO). Les couches d'iodure et de bromure mercurieux sont les plus sensibles.

On peut préparer ces couches sensibles par plusieurs procédés :

1° Par l'attaque directe du mercure par des vapeurs (I, Br, H^2S , HCl) ou des solutions (solution alcoolique d'iode, eau de brome, eau oxygénée).

2° Par des réactions qui mettent en liberté les corps à combiner avec le mercure (par exemple on peut mettre en liberté l'iode d'une solution de KI acidulée par l'acide sulfurique et à laquelle on ajoute quelques gouttes d'une solution de bichromate de potassium : le mercure est immédiatement attaqué par l'iode naissant).

3° Par électrolyse. Dans ce dernier cas on s'arrange pour électrolyser les deux électrodes de l'actinomètre en même temps et dans des conditions identiques.

Les vases employés pour ces actinomètres sont les vases en H déjà employés précédemment. La mesure des f. e. m. se faisait par une des méthodes décrites (p. 12).

Le tableau suivant donne l'ordre de grandeur des effets observés quand on éclairait une des électrodes par le rayonnement total d'une lampe à vapeur de mercure dans le quartz (Haereus) fonctionnant sous faible régime (20 volts $\times$ 3 ampères) et placée à une distance de 40 cm. de l'électrode. La durée de l'éclairement était de 30 secondes.

Substance sensible	Électrolyte	F. e. m. produite par la lumière (millivolts)
Hg ² Cl ² (électrolyse)	KCl $\frac{1}{2} n$	+ 0,105
Hg ² I ² (sol. alcoolique d'iode) . . .	SO ⁴ H ² 10 0/0	+ 5,865
Hg ² Br ² (eau de brome)	»	+ 1,557
HgS (H ² S naissant)	»	- 0,577
HgO (eau oxygénée)	»	+ 0,204

On voit que la lumière produit une f. e. m. *positive* sur tous ces actinomètres sauf sur l'actinomètre au sulfure de mercure qui donne une force e. m. *negative* à la lumière.

Dans les paragraphes suivants on trouvera les courbes de sensibilité des actinomètres à sels de mercure dans le spectre visible et ultra-violet. C'est pourquoi je me borne à mentionner ici qu'en employant un écran formé par une lame de verre on voit aussitôt que ces appareils réagissent différemment pour les radiations visibles et ultra-violettes. Par exemple les électrodes de mercure couvertes de Hg²I² et de HgS sont sensibles aux radiations visibles, pendant que celles couvertes de bromure et de chlorure mercureux ne sont sensibles que pour des radiations ultra-violettes.

CHAPITRE V

Expériences en lumière monochromatique.

25. Les seules expériences sur la sensibilité des actinomètres électro-chimiques aux radiations de longueurs d'onde différentes sont d'abord les expériences de Becquerel qui dispersait la lumière solaire à l'aide d'un prisme ou en limitait les diverses régions en se servant d'écrans colorés. Il a eu le soin de tenir compte de l'énergie des radiations agissantes. Les recherches de Becquerel ont porté sur les sels haloïdes d'argent, notamment sur l'iodure et sur le chlorure d'argent.

D'autre part M. Rigollot (27) a étudié la sensibilité dans le spectre visible des actinomètres à sels de cuivre, d'argent et d'étain. Ces expériences nous permettent de comparer entre eux les résultats donnés par différents actinomètres placés tous dans les mêmes conditions. Mais la sensibilité de ces appareils n'a pas été rapportée à l'énergie de chaque radiation agissante. Pour cette raison les courbes de M. Rigollot ne donnent pas la sensibilité vraie des actinomètres pour les différentes radiations. Elles sont valables seulement dans les conditions réalisées dans ses expériences et ne peuvent être comparées avec celles obtenues par d'autres auteurs dans des conditions différentes.

Enfin M. Vola Price Barton a donné des courbes correctes de sensibilité en séparant les radiations et en mesurant leur énergie à l'aide d'une pile thermoélectrique. C'est le seul auteur qui a étendu ses investigations sur les actinomètres dans l'ultra-violet. Malheureusement ces recherches ne portent que sur deux actinomètres : au sous-oxyde de cuivre et au sélénium dans l'eau distillée.

Dans les expériences des autres chercheurs comme : Hancel (13), Schmidt (35), Garrison (67) on séparait des régions assez larges du spectre à l'aide d'écrans colorés. Ces expériences ne peuvent servir que comme une première indication pour des recherches plus précises.

Le manque presque total des indications précises sur la sensibilité spectrale des actinomètres électrochimiques m'a décidé à concentrer mes efforts dans cette direction. Les radiations utilisées dans ce travail s'étendent depuis le début de l'infra-rouge jusque vers $2300 \text{ \AA}$. dans l'ultra-violet.

On va décrire d'abord (§ 26) le séparateur de radiations qu'on a construit dans ce but, ensuite (§ 27) la mesure de l'énergie des radiations employées et enfin on donnera les courbes de sensibilité des divers actinomètres étudiés (§§ 29, 32 et 33).

26. Le séparateur de radiations ⁽¹⁾. — Un séparateur de radiations doit être très lumineux tout en restant assez dispersif pour assurer une bonne séparation, il doit permettre l'emploi des radiations visibles aussi bien qu'ultra-violettes.

Afin d'obtenir un appareil lumineux j'ai choisi des prismes et des lentilles de grande surface et j'ai donné une longueur assez faible (30 cm.) aux deux collimateurs. Quant à la disposition de l'appareil dispersif j'ai adopté la forme du couple de deux prismes, disposition qui avait été employée antérieurement par L. Mouton (1879) ⁽²⁾.

Le schéma de l'appareil est donné par la figure 15.

⁽¹⁾ Pour des détails voir : G. ATHANASIU. Sur un séparateur de radiations pour le commencement de l'infra-rouge, le visible et l'ultra-violet : *Revue d'optique théorique et instrumentale*, t. 4 (1925), pp. 65-81.

⁽²⁾ L. MOUTON. Sur les lois de la dispersion des rayons calorifiques obscurs et la mesure de leurs longueurs d'onde. *Annales de Chim. et de Phys.*, t. 18 (1879), p. 145. Résumé dans le *Journal de Physique*, t. 9 (1880), p. 113.

La lumière de la source tombe sur la fente F et en traversant l'appareil dispersif $l_1 p p' l_2$ est séparée en radiations simples dont l'une est isolée par la fente F' . La moitié $F l_1 p O$ du dispositif est fixe, l'autre moitié $O p' l_2 F'$ peut tourner autour de l'axe vertical O déterminé par l'intersection de deux plans verticaux passant par les axes optiques de deux collimateurs $F l_1$ et $F' l_2$.

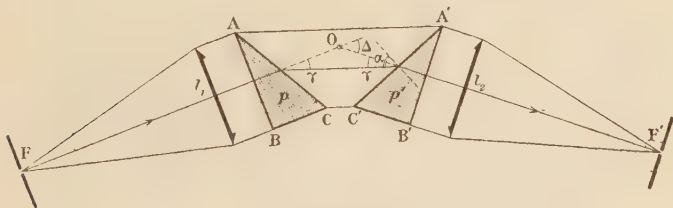


Fig. 15.

Pour amener la radiation voulue sur la fente séparatrice F' on commence d'abord par régler les deux collimateurs pour cette radiation, ensuite on fait tourner la moitié $O p' l_2 F'$ du dispositif autour de l'axe vertical O jusqu'à ce que cette radiation arrive sur la fente F' . Le réglage des collimateurs se fait à l'aide de verniers donnant $1/10$ de millimètre et les angles de rotation sont lus sur une plateforme fixe graduée en douzièmes de degré, ce qui permet à l'aide d'un vernier attaché à la partie mobile et qui donne $1/20$ de chaque division de la plateforme, de mesurer une rotation de 15 secondes d'arc. La lecture de ce vernier se fait à l'aide d'une petite lunette.

Les lentilles l_1 et l_2 et les prismes p et p' , en quartz, sont taillés de façon que la lumière les traverse suivant leurs axes optiques. Ces prismes, mis obligeamment à ma disposition par M. C. de Watteville, sont identiques comme dimensions (section droite triangle rectangle avec $a = 62$ mm. 9, $b = 53$ mm. 8, $c = 32$ mm. 6 et hauteur = 64 mm. 3) et de pouvoirs rotatoires opposés. Il en est de même pour les lentilles l_1 et l_2 ($d = 50$ mm., $f = 300$ mm.).

Planche I

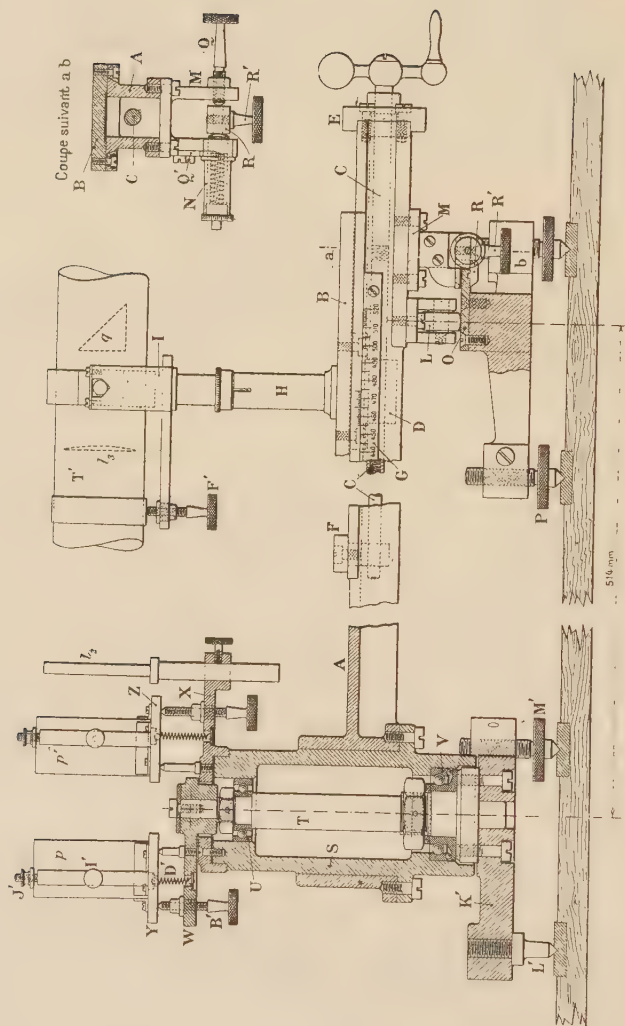
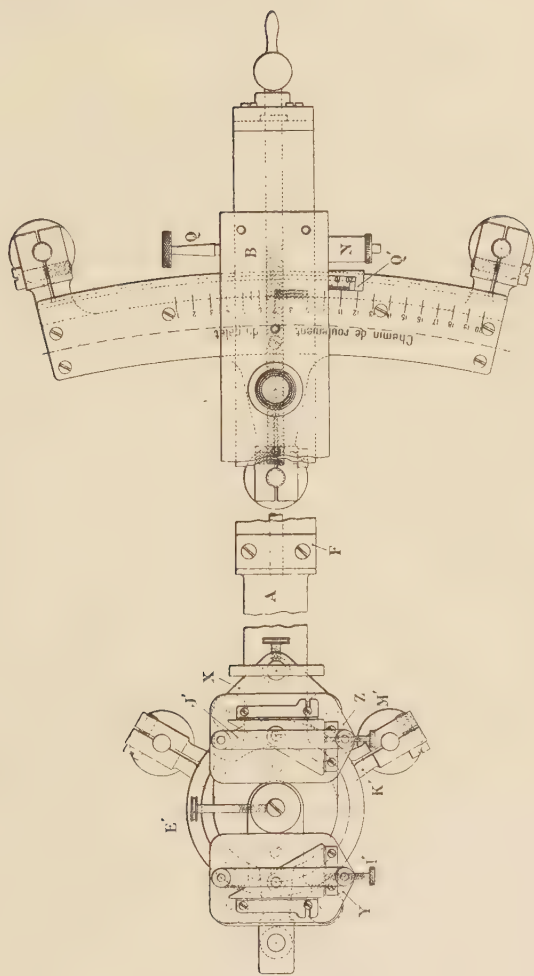


Planche II



L'appareil ainsi disposé présente les propriétés suivantes :

1° Chaque radiation est au minimum de déviation par rapport au couple et traverse les lentilles et les prismes suivant leurs axes optiques.

2° La lumière entre et sort normalement aux faces des prismes.

La dispersion est la plus petite qu'on puisse obtenir avec les deux prismes employés, — mais elle est suffisante pour assurer une bonne séparation.

Les propriétés précédentes permettent d'obtenir des images monochromatiques à la fois très pures et très intenses de la fente F pour tout l'ensemble de radiations pour lesquelles le quartz est transparent, c'est-à-dire depuis le commencement de l'infra-rouge ($3\ \mu$) jusque vers $2000\ \text{\AA}$. dans l'ultra-violet. Le domaine spectral de l'utilisation de l'appareil est donc très étendu.

Pour la partie technique de la construction de cet appareil on peut consulter le travail cité, les planches I et II en donnent le détail.

La lumière monochromatique séparée par la fente F' est reprise par une lentille en quartz l_3 de court foyer et un prisme à réflexion totale q de même substance (non représentés sur la figure 15, mais visibles sur la planche I) qui la renvoie verticalement de haut en bas sous forme d'un faisceau cylindrique ayant $2\ \text{cm}^2$ de section droite. L'actinomètre est placé dans ce faisceau sur une petite plateforme qui est entraînée dans le mouvement de rotation de la partie mobile et dans le mouvement de réglage du collimateur l_2F' .

Le fonctionnement du séparateur est des plus simples. On choisit comme zéro de l'appareil la position de la partie mobile pour une radiation visible de longueur d'onde bien connue λ_0 .

La déviation totale, Δ , du faisceau lumineux pour cette radiation est donnée par :

$$(1) \quad n_0 = 2 \sin \left(\frac{\Delta}{2} + 30^\circ \right)$$

où n_0 est l'indice ordinaire du quartz pour cette radiation. Pour passer à une autre radiation de longueur d'onde λ il faut tourner la partie mobile d'un angle δ qu'on tire de l'expression :

$$(2) \quad n = 2 \sin \left(\frac{\Delta \pm \delta}{2} + 30^\circ \right)$$

ou n est l'indice de réfraction du quartz pour cette nouvelle radiation. On peut constituer un tableau avec les valeurs de δ données par la formule (2). Voici les valeurs de cet angle pour les radiations principales de l'arc au mercure.

λ	n_0	δ
5790	1,5446	- 0° 7' 30"
5460	1,5461	0° 0' 0"
4358	1,5538	+ 0° 42' 30"
4046	1,5571	0° 59' 54"
3660	1,5627	1° 30' 42"
3130	1,5742	2° 34' 54"
3025	1,5772	2° 51' 46"
2967	1,5793	3° 2' 54"
2652	1,5923	4° 16' 18"
2536	1,5985	4° 51' 42"

On voit que cette méthode exige la connaissance des indices du quartz pour les radiations employées. J'ai calculé ces indices par interpolation à partir des nombres donnés par Gifford⁽¹⁾.

L'appareil permet de mesurer d'ailleurs l'indice ordinaire du quartz pour une radiation de longueur d'onde connue ; dans la formule (2), l'inconnue est alors n et on mesure directement l'angle δ . La méthode indiquée s'applique aussi bien à un spectre continu qu'à un spectre de raies. Mais l'utilisation d'une source donnant un spectre de raies intenses est plus avantageuse. En effet, la mise au point de

(¹) GIFFORD, *Proceedings Roy. Soc.*, t. 70, 1902, p. 329 et t. 84, 1910, p. 193.

l'appareil pour chaque raie de ce spectre peut se faire assez exactement de la manière suivante : on a vu que la lumière monochromatique, à la sortie de l'appareil, forme un faisceau cylindrique vertical. Sur un écran placé horizontalement dans ce faisceau on obtient une tache lumineuse circulaire dont l'intensité lumineuse est maximum et l'aspect uniforme quand l'appareil est réglé pour cette radiation. Pour les radiations ultra-violettes on emploie un écran fluorescent (verre d'urane ou écran de gélatine fluorescente). Quand les fentes sont fines il suffit d'un très petit déplacement de la partie mobile pour modifier l'aspect de cette tache lumineuse. La mise au point faite ainsi directement peut être contrôlée à l'aide du tableau précédent dans lequel on cherche si l'angle lu sur la plateforme est identique à celui calculé.

Voici à titre d'exemple le résultat d'un de ces réglages :

λ	Position de la partie mobile	
	En divisions de la plateforme	En degrés
5460	7 11 16	7° 59' 0"
4358	8 8 7	8° 41' 45"
4046	8 11 19	8° 59' 45"
3660	9 6 0	9° 30' 0"

Si on prend comme zéro du réglage la position de la partie mobile pour la radiation 5460 du mercure, on obtient :

λ	Position lue sur la plateforme	Position calculée	Différence
5460	0° 0' 0"	0° 0' 0"	0'
4353	0° 42' 45"	0° 42' 30"	+ 15"
4046	0° 59' 45"	0° 59' 54"	- 9"
3660	1° 31' 0"	1° 30' 42"	+ 18"

On voit que l'approximation obtenue est très bonne puisqu'elle correspond à la précision de l'appareil ($\pm 15''$). Dans la région de la raie 5460 cette erreur de $15''$ équivaut à 8 Angströms environ.

27. Mesure de l'énergie des radiations utilisées. — L'énergie des radiations a été mesurée à l'aide d'une pile thermo-électrique linéaire d'Hilger reliée à un galvanomètre à cadre mobile, de très faible résistance (18 ohms) et de grande sensibilité ($1,5 \cdot 10^{-9}$ amp.). J'ai pu utiliser pour ces mesures le dispositif pile-galvanomètre que M. J. Lecomte avait installé au même laboratoire au cours de son travail sur l'absorption des rayons infra-rouges ⁽¹⁾; je prie M. Lecomte d'agréer ici l'expression de mon souvenir reconnaissant.

Pour faire ces mesures d'énergie le tube contenant la fente F' , la lentille l_3 et le prisme à réflexion totale q était remplacé par un tube de mêmes dimensions contenant les diaphragmes, une fente, la pile thermo électrique et enfin un oculaire pour contrôler la mise au point des radiations visibles sur les soudures de la pile. Les fentes F et F' avaient une largeur (mesurée au micromètre) de 0 mm. 25 et les soudures de la pile, nettement plus larges, étaient placées à une distance de 2 mm. derrière la fente F' . La mise au point pouvait se faire aussi à l'aide de la tache lumineuse comme il a été indiqué au paragraphe précédent. Dans ce cas, derrière la pile se trouvait, au lieu de l'oculaire, une lentille achromatique quartz-fluorine de court foyer et un écran en verre dépoli pour le spectre visible ou en verre d'urane pour l'ultra-violet.

La source de lumière employée était une lampe à vapeur de mercure dans le quartz (de type Haereus). On pouvait modifier le régime stable de cet arc en maintenant constante

(1) J. LECOMTE, Contribution à l'étude de l'absorption des rayons infra-rouges par les composés organiques, *Thèse de Paris*, 1924.

l'intensité du courant qui le traversait et en *agissant sur les conditions de refroidissement*. A cet effet l'arc était enfermé dans une caisse en bois de petites dimensions. Un courant d'air pris sur la canalisation d'air comprimé du laboratoire renouvelait avec la rapidité voulue l'air qui environnait l'arc. Comme intensité de courant traversant l'arc j'ai choisi 3 amp. 75. Quand la lampe était très bien refroidie le régime stable se trouvait réalisé pour une tension aux bornes de 25-27 volts. A mesure qu'on diminuait le refroidissement, le régime stable était obtenu pour des tensions de plus en plus grandes. On pouvait ainsi monter jusqu'au régime de 80 volts $\times$ 3 amp. 75 = 300 watts. Vers 80 volts le régime devenait instable et la lampe s'éteignait.

Les raies du mercure dont j'ai étudié la variation avec le régime sont les suivantes :

Raies 5769-90	Raie 5460,74	Groupe 3650-63	Groupe 3021-27	Raie 2536
	» 4358,34	» 3125-31	» 2652-55	
	» 4046,56	Raie 2967	—	

En mettant le séparateur au point pour une de ces raies (ou groupe de raies) on faisait varier le régime de la lampe comme il a été dit entre 100 et 300 watts et on suivait la variation de l'énergie que transporte cette radiation. Les résultats ainsi obtenus sont résumés dans le tableau suivant qui donne pour des régimes différents [i ampères $\times$ v volts] les déviations en millimètres sur l'échelle du galvanomètre relié à la pile.

Déviations en mm. pour les radiations de longueur d'onde.

$i \times v$	5790	5460	4358	4046	3660	3130	3025	2967	2652	2536
3,75 $\times$ 30	12	27	—	16	18	13	—	—	—	8
» 40	44	55	50	30	50	37	16	8	8	13
» 50	82	96	88	52	104	72	32	16	15	19
» 60	152	146	130	75	175	120	56	27	28	30
» 70	224	200	180	104	258	175	84	40	41	44
» 80	316	259	232	136	339	230	111	54	55	60

En partant des nombres contenus dans ce tableau on peut obtenir les rapports entre les intensités de deux raies quelconques.

Le plus souvent on faisait fonctionner l'arc sous le régime de 60 volts $\times$ 3 amp. 75 = 225 watts. Pour ce régime, les intensités rapportées à celle de la raie verte du mercure étaient les suivantes :

λ	5790	5460	4358	4046	3660	3130	3025	2967	2652	2536
I	1,04	1,00	0,89	0,51	1,20	0,80	0,38	0,18	0,19	0,20

La raie 2378 Å. donnait encore des f. e. m. mesurables dans quelques actinomètres, mais son énergie était trop faible pour se prêter à des mesures exactes. La même remarque est valable pour les radiations 4916 Å et 3341 Å.

A l'occasion de ce travail j'ai remarqué que le rapport des intensités de deux radiations appartenant à la même série reste à peu près constant quand on fait varier le régime de la lampe à mercure. Cette règle est surtout très bien vérifiée pour les raies 5460, 4358 et 4046 appartenant à la série fine (II, S. S., $m = 1$). Par contre, le rapport des intensités de deux raies appartenant à des séries différentes, par exemple le rapport entre les intensités des raies jaunes 5769-80 et l'intensité de la raie verte 5460, varie considérablement avec le régime. Voir *Comptes Rendus*, t. 178, 1924, p. 2071.

28. Absorption des électrolytes employés. — La première qualité qu'on doit demander à l'électrolyte des actinomètres, en plus d'une bonne conductibilité, c'est qu'il soit parfaitement transparent dans toute la région des longueurs d'onde employées (6 000-2 500 Å).

Les électrolytes utilisés sont l'acide sulfurique dilué (10 o/o) et des solutions 1/10 à 1/2 normales dans l'eau distillée de KCl, NaCl et NaBr. D'après Soret ⁽¹⁾ l'acide sulfu-

(1) SORET, *Arch. Sc. phys. et nat.* (2) t. 61, 1878, p. 861.

rique est parfaitement transparent dans l'ultra-violet ici exploré. L'absorption des solutions aqueuses de NaCl et de NaBr a été étudiée par Retschinsky ⁽¹⁾ qui a montré que ces solutions ne commencent à absorber que les radiations plus courtes que 2500 Å. pour NaBr et les radiations plus courtes que 2200 Å. pour NaCl.

Je me suis d'ailleurs assuré directement que les électrolytes ici employés étaient parfaitement transparents en utilisant pour cette recherche les actinomètres eux-mêmes. En effet, il suffit de trouver un actinomètre sensible dans la région pour laquelle on veut déterminer la transparence d'un électrolyte quelconque; en intercalant sur le chemin des rayons lumineux monochromatiques qui tombent verticalement dans cet actinomètre une cuve dont le fond est en quartz, on cherche s'il existe une différence entre les indications que donne le galvanomètre quand cette cuve est vide ou quand elle est remplie de l'électrolyte à étudier.

Par ce procédé j'ai vérifié la transparence parfaite des solutions aqueuses de SO_4H_2 , KCl, NaCl et NaBr pour toutes les radiations utilisées.

29. Sensibilité des actinomètres à électrodes de mercure. — J'ai déterminé la sensibilité pour les diverses radiations du spectre visible et ultra-violet des actinomètres à électrodes de mercure couvertes de Hg^2I^2 , Hg^2Br^2 , Hg^2Cl^2 et HgS . La préparation de ces actinomètres, les vases employés et la mesure des f. e. m. se faisaient comme on l'a indiqué précédemment. L'électrolyte de ces actinomètres était l'acide sulfurique dilué (10 o/o) dans l'eau distillée. Les résultats obtenus sont consignés dans les tableaux I, II, III et IV. Les forces e. m. sont mesurées au bout d'une minute d'éclairement, elles sont positives pour les trois premiers actinomètres et *négatives* pour le dernier (HgS).

(1) T. RETSCHINSKY, Absorption anorganischer Salze in ultra-violet, *Ann. der Physik*, t. 42, 1913, p. 1580.

On a désigné par :

λ , la longueur d'onde de la lumière agissante, en angströms.

e , la f. e. m. produite par la lumière, en 10^{-6} volts.

I , l'intensité d'une radiation monochromatique rapportée à celle de la raie verte du mercure.

$s = \frac{e}{I}$, la sensibilité de l'actinomètre pour cette radiation.

Dans le tableau I les lettres A et B désignent deux séries d'expériences sur le même actinomètre (à Hg^2I^2) avec des largeurs différentes de la fente.

TABLEAU I

Hg^2I^2 (mercure altéré par une solution alcoolique d'iode).

λ	I	A		B	
		e	s	e	s
5460	1,00	0	0	0	0
4916	—	2,8	—	—	—
4358	0,89	96,6	108,3	31,5	35,4
4046	0,51	—	—	19,6	38,4
3660	1,20	131,6	109,6	42,0	35,0
3130	0,80	73,5	91,8	24,5	30,6
3025	0,38	37,1	97,6	12,2	32,1
2652	0,19	16,8	88,4	6,3	33,1
2536	0,20	14,7	73,5	5,6	28,0

TABLEAU II

Hg^2Br^2 (mercure altéré par l'eau de brome).

λ	I	C		D	
		e	s	e	s
4358	0,89	0	0	0	0
4046	0,51	2,45	4,8	0,70	1,4
3660	1,20	9,8	8,3	12,25	10,2
3130	0,80	33,6	42,0	—	—
3025	0,38	17,5	46,9	21,0	55,2
2967	0,18	9,1	50,5	—	—
2652	0,19	8,4	44,2	9,31	49,0
2536	0,20	7,0	35,0	7,91	39,5
2482	—	—	—	0,50	—

Dans le tableau II les lettres C et D désignent deux expériences faites dans des conditions identiques sur deux actinomètres différents à Hg^2Br^2 .

De même le tableau IV se rapporte à deux actinomètres différents F et G à sulfure de mercure.

TABLEAU III
 Hg^2Cl^2 (*formé par électrolyse*).

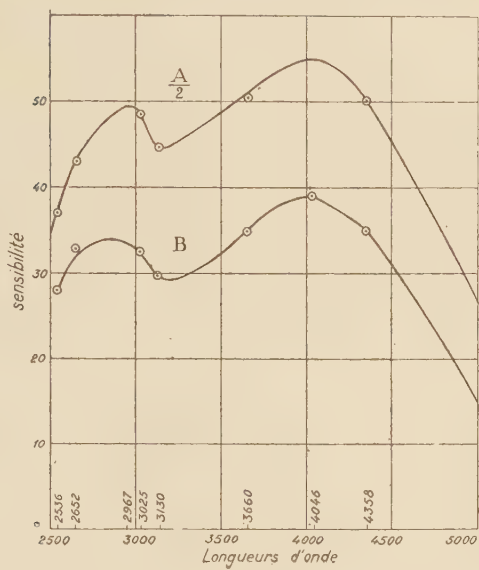
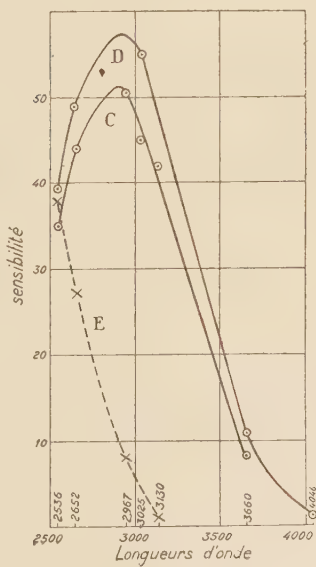
λ	I	E	
		e	s
3660	1,20	0	0
3130	0,80	1,4	1,75
2967	0,18	1,4	7,8
2652	0,19	5,18	27,2
2536	0,20	7,7	38,5
2482	?	3,85	?

TABLEAU IV
 HgS (*Traité par le sulfure de sodium
et l'acide sulfurique*).

λ	I	F		G	
		e	s	e	s
5460	1,00	— 0,52	0,5	—	—
4358	0,89	— 2,8	3,1	— 1,05	1,2
4046	0,51	— 1,96	3,8	— 0,87	1,7
3660	1,20	— 4,0	3,3	— 3,01	2,5
3130	0,80	— 2,31	2,9	— 1,75	2,2

Les tableaux I, II et III et les courbes correspondantes (fig. 16 et 17) montrent que le maximum de sensibilité de l'actinomètre à électrodes de mercure halogénées se déplace vers les grandes longueurs d'onde quand le poids atomique de l'halogène croît.

Fig. 16 (Iodure mercurique).

Fig. 17: — C, D, bromure mercurique.
E, chlorure mercurique.

Ce maximum est placé vers $4046 \text{ \AA}$ pour l'iodure mercurieux, à $2967 \text{ \AA}$. pour le bromure et à $2536 \text{ \AA}$. (ou encore plus loin dans l'ultra-violet) pour le chlorure mercurieux. *Il est à remarquer que le bromure et le chlorure mercurieux ne sont sensibles que pour des radiations ultra-violettes.*

Les forces e. m. produites par la lumière sur les électrodes de mercure sulfuré sont, comme le montre le tableau IV, *de signe contraire* et plus faibles que celles observées sur les électrodes de mercure halogénées. Le maximum de sensibilité se produit, pour les électrodes sulfurées, dans la région $4046 \text{ \AA}$.

Le fluorure mercurieux n'a pu être étudié dans les actinomètres à cause de son instabilité en présence de l'eau. De même les sels mercuriques, notamment l'iodure mercurique qui est très sensible à la lumière, se prêtent difficilement à la construction des actinomètres électrochimiques. Ces sels sont, en effet, solubles et d'autre part tendent à passer à l'état mercurieux quand ils sont mis en contact direct avec le mercure.

30. Fluorescence du bromure et du chlorure mercurieux. — Au cours de cette étude j'ai reconnu que le bromure et le chlorure mercurieux émettent une lumière de fluorescence *rose orangé* quand ils sont frappés par les rayons ultra-violets. Cette fluorescence est provoquée par les radiations qui donnent les f. e. m. les plus grandes dans les actinomètres constitués avec ces mêmes sels de mercure. Ainsi on la provoque facilement avec les radiations 3660 et $3130 \text{ \AA}$ pour le bromure et avec 3130 et $3025 \text{ \AA}$ pour le chlorure mercurieux. La lumière de fluorescence est visible non seulement dans les actinomètres, mais aussi sur les mêmes substances employées à l'état sec ou incorporées à la gélatine dans des plaques photographiques. Ceci montre que la fluorescence est une propriété constante qui tient à la constitution même de ces substances et qu'elle ne résulte pas de l'état particu-

lier dans lequel elles peuvent se trouver dans les diverses circonstances étudiées. *

31. Plaques photographiques à sels de mercure. — Dans le but de chercher la région du spectre pour laquelle les sels de mercure offrent le maximum de sensibilité j'avais tout d'abord cherché à préparer avec ces substances des plaques photographiques (¹). Je me bornerai ici à quelques indications rapides. On obtient, en effet, des plaques sensibles en incorporant l'iodure, le bromure et le chlorure mercurieux à la gélatine. La recherche du maximum de sensibilité de ces plaques photographiques dans le spectre a été faite avec moins de précision que la même détermination sur les actinomètres. N'ayant pu fixer ces plaques (les sels étudiés étant peu solubles) je n'ai pu étudier photométriquement, comme cela aurait été préférable, les densités. La sensibilité pour une radiation quelconque a été simplement évaluée en cherchant le temps minimum nécessaire pour obtenir une image. Avec les réserves qu'impose l'emploi d'une telle méthode on peut conclure que la région du spectre donnant le maximum de sensibilité est la même sur les plaques photographiques que sur les actinomètres. *En particulier les plaques au bromure et au chlorure mercurieux ne sont sensibles qu'exclusivement dans l'ultra-violet.*

L'iodure mercurique rouge HgI^2 se prête lui aussi à la préparation des plaques photographiques et les plaques obtenues avec cette substance peuvent être fixées facilement. Elles offrent la particularité intéressante d'être sensibles à la lumière rouge, jaune et verte (voir *loc. cit.*).

Le fluorure mercurieux, qu'on n'a pu étudier dans les actinomètres, ne se prête pas non plus à la préparation des plaques photographiques : cette substance coagule la gélatine à laquelle on veut l'incorporer.

(¹) G. ATHANASIU, *Comptes Rendus*, t. 176, 1923, p. 1389.

32. Variation de la résistance électrique des sels de mercure à la lumière. — Enfin, pour compléter les observations relatives à l'influence de la lumière sur les sels de mercure, j'ai cherché si la conductibilité électrique de ces substances varie quand on les éclaire. Le résultat a été affirmatif. M. Volmer ⁽¹⁾ avait déjà indiqué que l'iodure mercurique et le sulfure mercurique (cinabre) deviennent plus conducteurs quand on les éclaire. Mais dans les expériences de M. Volmer on éclairait des parties des électrodes qui étaient en contact direct avec la substance. Si la substance est humide on a constitué de cette façon une pile qui, tout comme les actinomètres donne un courant quand on éclaire ses électrodes. C'est une cause d'erreur qu'il faut avoir le plus grand soin d'éviter.

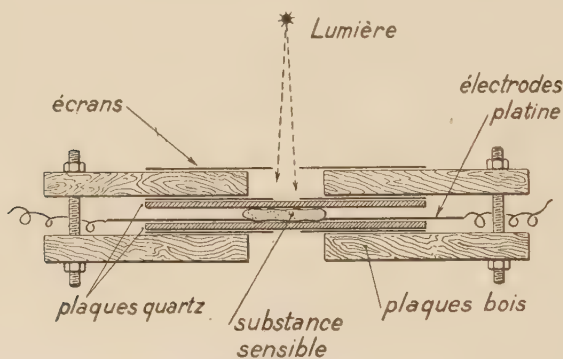


Fig. 18.

Le dispositif qui m'a servi pour ces expériences est des plus simples. La figure 18 en donne le schéma. La substance à étudier, en contact avec deux larges électrodes de platine, est comprimée entre deux plaques de quartz. A l'aide de diaphragmes on s'arrange pour éclairer la substance comprise entre les électrodes sans que la lumière tombe sur ces électrodes elles-mêmes. Les substances étaient employées à

(1) M. VOLMER, *Zeit. f. Elektrochem.* t. 21 (1915), p. 113.

l'état parfaitement sec. Si on laisse entre les électrodes une distance de 4-5 mm la résistance de la cellule dépasse habituellement 1 mégohm. Une différence de potentiel de 110 volts prise sur le secteur produit un courant dans un galvanomètre sensible intercalé dans le circuit. Ce courant augmente quand on éclaire la substance. Avec ce dispositif on reconnaît facilement que la résistance électrique de l'iodure, du bromure et du chlorure mercurieux ainsi que celle de l'iodure mercurique rouge *diminue* à la lumière.

Pour l'iodure mercurique la conductibilité devient jusqu'à six fois plus grande quand on éclaire la cellule avec une lampe demi-watt de 100 bougies placée à 30 cm. de distance.

L'intensité des radiations monochromatiques utilisées dans l'étude des actinomètres était trop faible pour pouvoir étudier la variation de la conductibilité pour chaque radiation séparée.

On peut néanmoins s'assurer, à l'aide d'écrans limitant des zones plus larges du spectre, que les régions donnant le plus grand effet sont justement celles qui agissent le plus sur les actinomètres. Il serait du plus grand intérêt de reprendre cette étude dans le but de déterminer les courbes exactes donnant la variation de résistance avec la longueur d'onde et de les comparer avec celles obtenues pour les mêmes substances étudiées dans les actinomètres.

33. Actinomètres à électrodes de cuivre oxydé. — On peut obtenir des électrodes de cuivre oxydé suivant la méthode indiquée par MM. Gouy et Rigollot en chauffant les lames de cuivre (posées sur une plaque de métal, pour éviter le contact direct avec la flamme), jusqu'à ce que les lames de cuivre, en passant par des colorations différentes prennent la teinte correspondant au deuxième ou au troisième violet. Les électrodes nos 1, 2, 5 et 6 ont été préparées de cette façon. Les tableaux numériques et les courbes V, VI et VIII donnent

la sensibilité de ces électrodes pour les différentes radiations de l'arc au mercure.

On a essayé aussi des lames oxydées directement dans la flamme jusqu'à ce qu'elles se couvrent d'une couche noire, épaisse d'oxyde de cuivre. Cette couche d'oxyde noir s'enlève facilement et l'électrode apparaît avec une teinte rouge brique. Les électrodes ainsi préparées sont aussi sensibles, quelquefois même plus sensibles, que les électrodes préparées de la manière précédemment décrite. Les électrodes n° 4 sont oxydées par ce procédé (Première colonne du tableau VIII).

TABLEAU V

λ	I	N° 1		N° 1 bis	
		e	s	e	s
5790	1,02	9,9	9,70	8,9	8,8
5460	1,00	11,1	11,1	11,5	11,5
4358	0,89	17,6	19,8	12,9	14,5
4046	0,51	12,1	23,7	9,1	17,8
3660	1,20	—	—	12,7	10,5
3341	—	3,1	—	—	—
3130	0,80	13,2	16,5	5,9	7,4
3025	0,38	6,6	17,3	3,4	8,9
2652	0,19	4,4	23,1	2,6	13,7
2536	0,20	4,4	22,0	2,96	14,8

N° 1 cuivre oxydé jusqu'au troisième violet, dans KCl 1/10 n.

N° 1 bis, mêmes électrodes dans NaBr 1/5 n.

Enfin un autre procédé pour oxyder le cuivre consiste à plonger des lames de cuivre chauffées dans l'alcool méthylique (voir page 36). Si on laisse les lames se refroidir dans l'alcool on obtient une surface de cuivre très propre ; mais en retirant les lames de l'alcool, avant qu'elles ne soient complètement refroidies, elles s'oxydent immédiatement au contact de l'air et le degré d'oxydation dépend de la tempé-

rature que ces lames possèdent quand on les expose à l'air. L'oxydation des lames n° 3 a été obtenue par ce dernier procédé ; le tableau VII et la fig. 20 en donnent la sensibilité aux diverses radiations.

Dans les tableaux V, VIII qui donnent ainsi les résultats obtenus avec ces lames de cuivre oxydées par des procédés différents (plongées dans des solutions de KCl, NaCl et NaBr) les forces e. m., *positives*, sont données en 10^{-5} volts. L'arc au mercure fonctionnait sous le régime de 60 volts $\times$ 3,75 ampères. Les intensités relatives des radiations employées étaient donc les mêmes que pour les actinomètres aux sels de mercure.

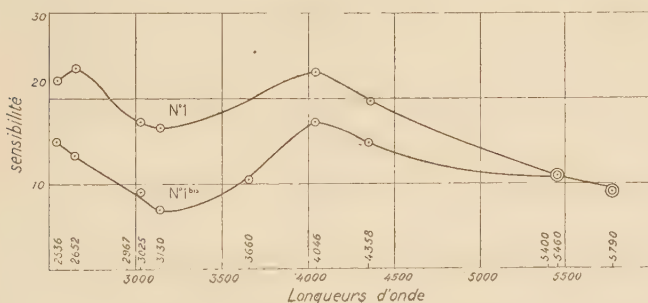


Fig. 19.

TABLEAU VI

λ	I	N° 2		N° 2 bis	
		e	s	e	s
5790	1,02	12,3	13,0	7,2	7,1
5460	1,00	13,8	13,8	7,8	7,8
4358	0,89	31,6	35,5	21,6	24,2
4046	0,51	21,5	42,1	13,6	26,6
3660	1,20	40,5	33,7	28,4	23,6
3130	0,80	23,0	28,7	16,4	20,5
3025	0,38	9,3	24,5	7,2	19,0
2652	0,19	5,4	28,4	3,9	20,5
2536	0,20	6,1	30,5	3,9	19,5

N° 2 cuivre oxydé jusqu'au troisième violet dans KCl 1/5 n.
 N° 2 *bis*, mêmes électrodes dans NaCl 1/5 n.

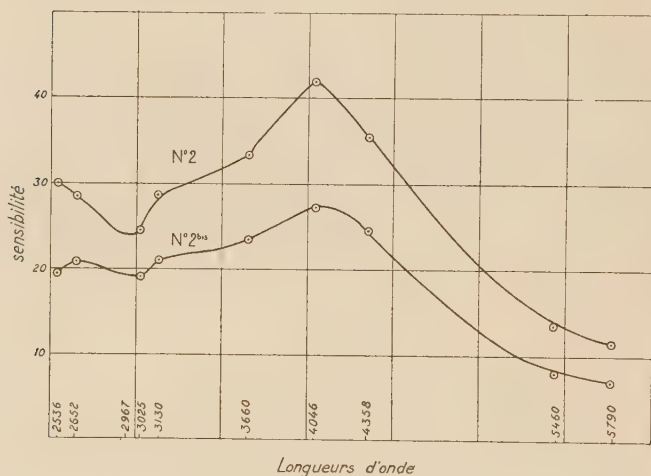


Fig. 20.

TABLEAU VII

λ	I	N° 3		N° 3 bis	
		e	s	e	s
5790	1,02	4,4	4,3	2,9	2,8
5460	1,00	6,2	6,2	4,4	4,4
4358	0,89	15,1	17,0	17,2	19,3
4046	0,51	8,9	17,4	10,3	20,2
3660	1,20	20,1	16,7	23,5	19,5
3130	0,80	11,3	14,1	13,25	16,5
3025	0,38	5,1	13,4	5,9	15,5
2652	0,19	2,9	15,2	—	—
2536	0,20	3,7	18,5	3,7	18,5

N° 3 cuivre oxydé dans l'alcool méthylique dans KCl 1/5 n.

N° 3 bis, même actinomètre deux jours après sa formation.

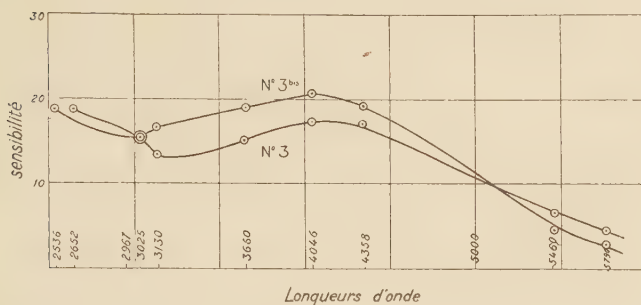


Fig. 21.

TABLEAU VIII

λ	I	N° 4		N° 5		N° 6	
		e	s	e	s	e	s
5790	1,02	24,6	23,6	4,0	4,0	8,8	8,6
5460	1,00	29,4	29,4	7,0	7,0	11,0	11,0
4358	0,89	51,4	57,6	34,0	38,2	45,8	51,4
4046	0,51	34,0	66,6	20,6	40,0	28,0	55,0
3660	1,20	45,0	37,5	36,0	30,0	55,0	45,8
3341	?	8,0	—	—	—	—	—
3130	0,80	26,0	32,5	22,0	27,5	25,5	31,9
3025	0,38	—	—	11,0	29,0	—	—
2652	0,19	6,6	34,7	—	—	6,6	34,7
2536	0,20	—	—	6,0	30,0	—	—

N° 4 cuivre oxydé directement dans la flamme, couche profonde rouge brique dans KCl 1/10 n.

N° 5 cuivre oxydé jusqu'au deuxième violet dans KCl 1/10 n.

N° 6 cuivre oxydé jusqu'au troisième violet dans KCl
1/10 n.

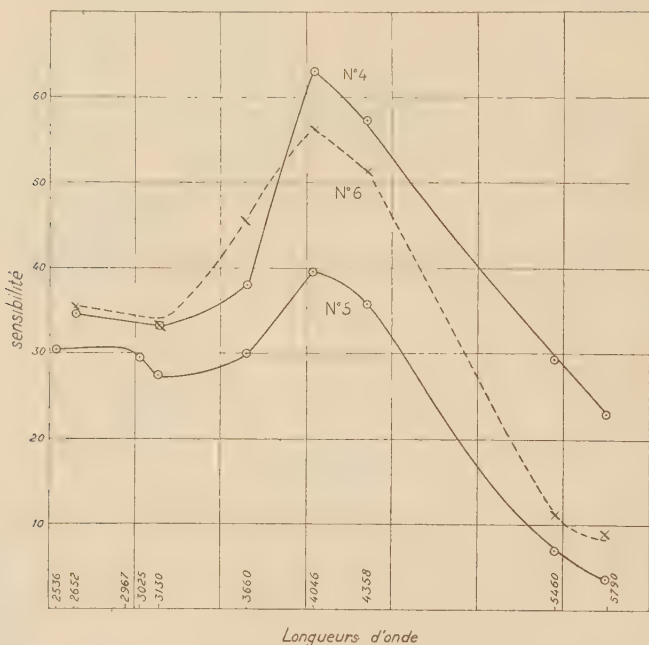


Fig. 22.

Les conclusions qu'on peut tirer de ces expériences sont les suivantes :

1° Les actinomètres à électrodes de cuivre oxydé dans des solutions de KCl, NaCl et NaBr donnent des courbes de sensibilité d'allure identique. Ces courbes sont caractérisées par un maximum très accusé pour la radiation violette 4046 Å. du mercure, un minimum vers 3100 Å. et un deuxième maximum pour une radiation de longueur d'onde plus courte que 2536 Å.

La position de ces maxima et du minimum ne change pas

avec le mode d'oxydation du cuivre par un des trois procédés indiqués. Les différentes solutions employées ne changent pas non plus la position des maxima et du minimum, ils sont seulement plus ou moins accusés selon qu'on fait varier le mode de préparation des électrodes et la solution des actinomètres.

2° La sensibilité de ces actinomètres décroît pour les divers électrolytes employés dans l'ordre suivant, qui est bien celui indiqué par M. Rigollot : KCl, NaCl, NaBr. L'actinomètre à solution de KI montre une si faible sensibilité qu'il ne se prête pas à l'étude en lumière monochromatique ; cette solution est d'ailleurs très absorbante pour les radiations ultra-violettes utilisées.

3° En comparant les courbes obtenues avec celles que donne M. Rigollot pour les mêmes actinomètres on trouve que le maximum donné par M. Rigollot est déplacé vers les grandes longueurs d'onde par rapport au maximum que j'ai trouvé. Le premier maximum se produit, en effet, d'après M. Rigollot vers $4700 \text{ \AA}$. tandis qu'il est placé sur les courbes que j'ai données vers $4046 \text{ \AA}$. Ce déplacement de 700 angströms environ est facilement explicable. En effet, dans le dispositif de M. Rigollot, qui dispersait la lumière d'un arc entre charbons à l'aide d'un prisme en verre, trois causes concourraient pour affaiblir l'intensité des radiations quand on avançait vers les petites longueurs d'onde : 1° la répartition de l'énergie dans le spectre continu de la source employée ; 2° la dispersion du dispositif utilisé et enfin 3° l'absorption du prisme et des lentilles.

34. Actinomètre à iodure d'argent. — L'actinomètre à électrodes couvertes d'iodure d'argent a fait l'objet d'un assez grand nombre d'études en lumière *totale*. E. Becquerel a même donné la courbe de sensibilité pour les différentes radiations du spectre solaire. Avec le dispositif précédemment

décrit j'ai déterminé la courbe de sensibilité de cet actinomètre pour les radiations de l'arc au mercure.

Les électrodes étaient des lames d'argent sur lesquelles on formait par électrolyse un dépôt, de très faible épaisseur, d'iodure d'argent. L'électrolyte était une solution 1/2 n. de KCl, solution que j'ai trouvée plus commode à employer que l'acide sulfurique dilué, utilisé par Becquerel. Les actinomètres à acide sulfurique m'ont paru moins sensibles et donnent des indications moins constantes que ceux à chlorure de potassium.

Le tableau IX et la fig. 23 résument les résultats obtenus. La durée de l'éclairement est toujours de 30 secondes et les forces e. m. positives sont données en 10^{-5} volts.

TABLEAU IX

λ	I	N° 1		N° 1 bis	
		e	s	e	s
5460	1,00	0	0	0	0
4358	0,89	27,5	30,9	40,6	44,5
4046	0,51	33,75	66,1	41,9	82,1
3660	1,20	65,0	54,2	80,0	66,6
3341	?	3,75	—	—	—
3130	0,80	32,5	40,6	38,75	48,4
3025	0,38	13,12	34,2	—	—
2967	0,18	5,75	31,9	6,87	38,1
2652	0,19	5,75	30,3	6,87	36,1
2536	0,20	7,75	38,75	—	—

N° 1, électrodes d'argent couvertes d'iodure d'argent dans KCl 1/2 n.

N° 1 bis, même actinomètre 24 heures après sa formation.

On voit d'après ces résultats que le maximum de sensibilité de l'actinomètre à iodure d'argent est placé entre les radiations 4046 Å. et 4358 Å. du mercure.

Dans le but de fixer plus exactement la position de ce maximum le même actinomètre a été étudié en utilisant le

spectre continu donné par une lampe de Nernst de grand modèle fonctionnant sous le régime, très constant de 90 volts $\times$ 1 ampère (les volts étant mesurés aux bornes du bâton-net).

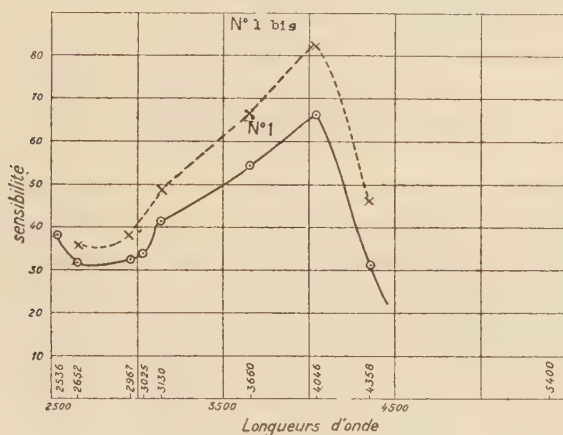


Fig. 23.

La mesure directe de l'énergie des différentes radiations obtenues avec cette source n'a pas été faite. Les déviations obtenues au galvanomètre, relié à la pile thermoélectrique, sont trop petites pour permettre dans cette région une mesure correcte.

J'ai calculé l'énergie des radiations utilisées de la manière suivante :

Il faut tenir compte d'abord de l'énergie avec laquelle les différentes radiations sont émises par le filament de la lampe de Nernst et ensuite il faut calculer la diminution de l'énergie, par rapport au spectre normal, résultant du fait que la dispersion de l'appareil augmente quand on avance vers les courtes longueurs d'onde.

L'énergie avec laquelle les différentes radiations utilisées sont émises par la lampe de Nernst peut être calculée d'une

manière assez approchée, d'après Lummer et Pringsheim⁽¹⁾, en identifiant l'émission du filament avec celle du corps noir à 2200° abs.

Le rapport des énergies E_λ et $E_{\lambda'}$, de deux radiations différentes λ et λ' est donné alors par :

$$(1) \quad \frac{E_\lambda}{E_{\lambda'}} = \left(\frac{\lambda'}{\lambda} \right)^5 \frac{e^{\frac{N}{R} \cdot \frac{h}{T} \frac{c}{\lambda'}} - 1}{e^{\frac{N}{R} \cdot \frac{h}{T} \frac{c}{\lambda}} - 1}$$

ou encore, en donnant aux constantes N , R , h et c leur valeur habituelle; en prenant $T = 2200$ et en négligeant l'unité devant la valeur de l'exponentielle (ce qui est légitime pour la partie visible du spectre) :

$$(2) \quad \frac{E_\lambda}{E_{\lambda'}} = \left(\frac{\lambda'}{\lambda} \right)^5 \frac{e^{\frac{10^{-3} \cdot 0,663}{\lambda'}}}{e^{\frac{10^{-3} \cdot 0,663}{\lambda}}}.$$

L'énergie E à laquelle on a rapporté celle des autres radiations est celle de la radiation 4500 Å., qu'on a prise égale à l'unité.

Quant à la dispersion de l'appareil, on la calcule facilement en partant de la formule :

$$(3) \quad n = 2 \sin \left(\frac{\Delta}{2} + 30^\circ \right).$$

On obtient immédiatement :

$$(4) \quad \frac{d\Delta}{dn} = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{n^2}{4}}}.$$

(1) O. LUMMER et E. PRINGSHEIM, *Verh. der Deutsch. Phys. Gesell*, t. 3, 1901, p. 36.

Cette expression, $\frac{d\Delta}{dn}$, est à peu près constante dans la région qui nous intéresse (4500 — 4000 Å.) et égale à :

$$\frac{1}{0,63} = 1,58.$$

D'autre part $\frac{d\lambda}{dn}$ est calculé par interpolation à partir des valeurs de n données par les tables pour les différentes radiations.

L'expression

$$(5) \quad \delta = \frac{\frac{d\Delta}{dn}}{\frac{d\lambda}{dn}} = \frac{d\Delta}{d\lambda}$$

donne alors la dispersion de l'appareil. La dispersion correspondant à 4500 Å. a été prise égale à l'unité.

L'intensité d'une radiation ayant traversé l'appareil sera donné par $I = \frac{E}{\delta}$, ou E est l'énergie de cette radiation rapportée à l'énergie de la radiation 4500 Å.

Le séparateur était réglé comme on l'a indiqué à la page 62, c'est-à-dire que la radiation 5460 Å. du mercure était au point pour la division 7, 11, 16 (7°59'0").

Le tableau suivant résume une partie des nombres ainsi obtenus.

TABLEAU X

D	λ	δ	E	$I = \frac{E}{\delta}$
8° 32' 30"	4538	0,96	1,07	1,11
— — —	4500	1,00	1,00	1,00
8° 35' 0"	4490	1,01	0,98	0,97
8° 40' 0"	4386	1,07	0,77	0,72
8° 41' 45"	4358	1,09	0,72	0,66
8° 45' 0"	4301	1,15	0,62	0,54
8° 50' 0"	4216	1,22	0,51	0,42
8° 55' 0"	4122	1,31	0,39	0,30
9° 0' 0"	4036	1,43	0,31	0,21

J'ai fait un grand nombre de mesures dans la région 4500 — 4000 Å. dans le but de fixer plus exactement la position du maximum de sensibilité de l'actinomètre à iodure d'argent. Dans le tableau qui suit chaque force e. m., *e*, donnée est la moyenne d'une dizaine de mesures.

TABLEAU XI

D Divisions de la plateforme	λ	I	e 10 ⁻⁵ volts	$s = \frac{e}{I}$
8° 40' 0"	4386	0,72	4,7	6,5
8° 41' 15"	4367	0,68	5,9	8,6
8° 42' 30"	4348	0,64	7,1	11,0
8° 43' 45"	4324	0,58	8,4	14,5
8° 45' 0"	4301	0,54	9,0	16,6
8° 46' 15"	4282	0,50	9,5	19,0
8° 47' 30"	4258	0,47	9,9	21,0
8° 48' 45"	4236	0,44	8,75	19,9
8° 50' 0"	4216	0,42	7,1	16,6
8° 51' 15"	4197	0,40	5,0	12,5

La courbe correspondante (fig. 24) montre que le maximum de sensibilité est obtenu pour la radiation de longueur d'onde 4245 Å. avec une erreur probable de l'ordre de ± 20 Å⁽¹⁾.

Le même actinomètre à électrodes d'argent ioduré possède la propriété, découverte par Becquerel, de devenir sensible aux radiations de plus grande longueur d'onde après avoir été d'abord impressionné par la lumière violette donnant le maximum de sensibilité.

L'étude de la variation de la f. e. m., avec la longueur

(1) Je n'ai pas fait de correction concernant la largeur des fentes. Cette correction ne doit amener qu'un faible déplacement du maximum de sensibilité. La largeur *maximum* des fentes était de 0,25 mm., ce qui correspond dans la région 4200-4300 Å et pour le séparateur décrit, à 35 Angstroms environ.

d'onde, de l'actinomètre ainsi préalablement impressionné est plus difficile en raison des faibles forces e. m. obtenues dans cette région avec la source que j'utilisais (lampe de Nernst). On obtenait, en effet, des forces e. m. de 3 à 5 fois plus petites que celles données par le même actinomètre dans la région bleue et violette du spectre.

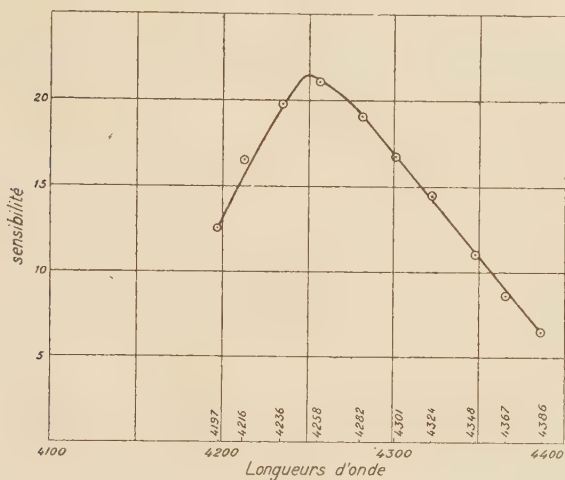


Fig. 24.

Plusieurs déterminations conduisent à placer ce maximum à la division 8°4' de la plate-forme ce qui correspond à la radiation 0,53 μ mais on ne peut prétendre atteindre la précision obtenue pour le premier maximum ⁽¹⁾.

⁽¹⁾ Les courbes de BECQUEREL donnent respectivement pour ces deux maxima les longueurs d'onde 0,42 μ et 0,54 μ . SCHOLL ⁽⁴²⁾ place le maximum principal à 0,43 μ .

CHAPITRE VI

Essai d'interprétation théorique des résultats.

35. — Dans le chapitre III on a discuté le cas des actinomètres à lames propres. Il reste à voir si on peut interpréter théoriquement les phénomènes particuliers aux actinomètres à électrodes couvertes de substances sensibles. Au début de ce mémoire j'ai donné un résumé rapide des théories proposées par les différents auteurs. Pendant longtemps on a discuté si les phénomènes obtenus doivent être classés dans le groupe des phénomènes chimiques ou dans celui des phénomènes physiques. D'après les conceptions actuelles sur la structure de l'atome, sur l'affinité et sur les causes premières des réactions chimiques la distinction précédente n'apparaît plus nécessaire. Il n'est pas douteux, en effet, que l'on tend de plus en plus, à mesure que la chimie physique se développe, à réduire les phénomènes chimiques à des phénomènes physiques plus simples et passibles d'une interprétation numérique précise.

Les phénomènes observés sur les actinomètres électro-chimiques rentrent dans le groupe plus vaste des phénomènes *photo-chimiques*. La f. e. m. donnée par l'actinomètre n'est qu'une manifestation rendue mesurable de l'action que la lumière produit sur la substance sensible couvrant les électrodes. Ces appareils nous fournissent ainsi un moyen commode et très sensible pour l'étude des phénomènes photo-chimiques.

Les questions qu'on peut se proposer à résoudre sont nom-

breuses mais celle qui apparaît comme la plus intéressante est la relation entre la grandeur des f. e. m. et la fréquence des radiations qui les provoquent.

L'étude des actinomètres en lumière simple nous offre le moyen de déterminer les radiations les plus actives sur la substance couvrant les électrodes. D'autre part on doit s'attendre à ce qu'une substance sensible soit d'autant plus difficilement décomposée par la lumière que l'énergie mise en jeu pendant sa formation a été plus grande. Cette énergie est mesurée par la chaleur de formation de la substance. *A priori* on doit donc chercher une théorie qui fasse à la fois état de la fréquence la plus active de la lumière et de la chaleur de formation de la substance.

Une théorie qui satisfait à ces conditions est celle de MM. Lewis et Perrin qu'on va résumer dans le paragraphe suivant et que j'essaierai d'appliquer aux actinomètres électro-chimiques.

36. Théorie de MM. Perrin et Lewis. — En partant de la remarque que les réactions photo-chimiques se produisent comme suite à l'absorption d'énergie lumineuse par la substance sensible, différents auteurs et surtout MM. Lewis ⁽¹⁾ et Perrin ⁽²⁾ ont cherché à généraliser cette explication pour toutes les réactions chimiques. On fait l'hypothèse que la cause première de toute réaction chimique doit être cherchée dans l'absorption d'une radiation dont la longueur d'onde est située dans la partie visible et ultra-violettes du spectre pour les réactions photo-chimiques ordinaires et dans la partie infra-rouge du spectre pour les réactions thermiques.

Pour développer cette théorie les auteurs cités supposent que chaque molécule de la substance sensible absorbe la lumière par *quanta*.

(1) W. MC LEWIS, *Transac. Chem. Soc.*, t. 109, 1916, p. 796 et t. 111, 1917, pp. 457 et 1087.

(2) J. PERRIN, Matière et lumière. *Ann. de Phys.*, t. 11, 1919, p. 5.

J'exposerai brièvement cette théorie sous une forme à peu près identique à celle que lui a donnée M. Perrin (*loc. cit.*).

Considérons une réaction chimique uni-moléculaire se produisant dans une enceinte fermée, à la température absolue T . L'évolution d'une pareille réaction est déterminée, d'une part par *la loi des masses* donnant la quantité de substance formée avec le temps :

$$(1) \quad - \frac{dm}{m} = k dt$$

et, d'autre part, par *la loi de Van't Hoff* qui donne l'influence de la température T sur l'état d'équilibre du système :

$$(2) \quad \frac{d \text{Log } k}{dT} = \frac{U}{RT^2}$$

où U est l'effet thermique de la réaction, mesuré à la température T et R la constante des gaz.

On introduit maintenant l'hypothèse que cette réaction est produite par des radiations d'une seule fréquence ν . La vitesse de la réaction sera proportionnelle à l'intensité I_ν avec laquelle les radiations ν sont émises à l'intérieur de l'enceinte à la température T . En identifiant le rayonnement de cette enceinte avec celui du corps noir à la température T on a la valeur de I_ν , valeur donnée par la formule de Planck :

$$(3) \quad I_\nu = C \frac{\nu^3}{e^{\frac{Nh}{R} \cdot \frac{\nu}{T} - 1}}$$

où N est le nombre d'Avogadro, h la constante de Planck, R la constante des gaz et C une constante.

La constante de vitesse k des formules (1) et (2) est alors :

$$(4) \quad k = s \frac{1}{e^{\frac{Nh}{R} \cdot \frac{\nu}{T} - 1}}$$

où s est une constante.

Quand on a le droit de négliger l'unité devant l'exponentielle, on retrouve la formule empirique d'Arrhénius, formule qu'on sait conforme à l'expérience :

$$(5) \quad k = s \cdot e^{-\frac{a}{T}} \quad \text{avec} \quad a = \frac{Nh}{R} \nu.$$

Si la réaction considérée est réversible, le rapport $\frac{k}{k'}$ des constantes de vitesse de deux réactions sera donné par :

$$(6) \quad \frac{k}{k'} = \frac{s}{s'} e^{\frac{a' - a}{T}} = \frac{s}{s'} e^{\frac{Nh(\nu' - \nu)}{RT}}.$$

D'autre part (2) s'écrit dans le cas d'une réaction réversible :

$$(7) \quad \frac{d \operatorname{Log} \frac{k}{k'}}{dT} = \frac{U - U'}{RT^2}$$

où U' est l'effet thermique de la réaction inverse.

En remplaçant dans cette dernière expression le rapport $\frac{k}{k'}$ par sa valeur [formule (6)] et en effectuant les calculs on trouve :

$$(8) \quad \frac{Nh}{RT^2} (\nu' - \nu) = \frac{U - U'}{RT^2}.$$

Ce qui donne en remplaçant N et h par leurs valeurs numériques $N = 61,7 \cdot 10^{22}$ et $h = 6,55 \cdot 10^{-27}$:

$$(9) \quad U - U' = 4,04 \cdot 10^{-3} (\nu' - \nu)$$

en transformant $U - U'$ en calories (Q calories), et en donnant à Q le signe négatif, comme étant une chaleur absorbée :

$$(10) \quad Q \cdot 4,18 \cdot 10^7 = 4,04 \cdot 10^{-3} (\nu - \nu')$$

ou sensiblement :

$$(11) \quad \nu - \nu' = 10^{10} \cdot Q.$$

M. Lewis remarque que cette formule ne peut être considérée comme exacte qu'autant que la valeur de Q ne varie pas avec la température. En fait, on a trouvé ⁽¹⁾ que dans l'équilibre des solutions gazeuses la variation de Q avec la température est négligeable.

La formule (11) peut s'exprimer en disant que : l'énergie absorbée par une réaction s'obtient en multipliant par un nombre fixe l'écart des fréquences qui produisent et renversent cette réaction (Perrin).

La démonstration précédente a été faite en supposant la réaction uni-moléculaire. Des considérations qu'il serait trop long de répéter ici conduisent les auteurs de la théorie précédente à conclure que la formule (11) est applicable aussi à des réactions pluri-moléculaires.

Plusieurs exemples ont été trouvés qui vérifient assez bien la formule (11), entre autres la transformation ozone $\rightleftharpoons$ oxygène sous l'influence de la lumière ultra-violette.

37. — Voyons maintenant s'il est possible d'appliquer la théorie précédente aux actinomètres électro-chimiques.

Il s'agit de déterminer expérimentalement l'écart $\nu - \nu'$ des fréquences actives et le comparer à la chaleur absorbée (Q) par la réaction chimique que la lumière produit sur l'électrode sensible.

La théorie exige donc la connaissance exacte de la réaction que produit la lumière, pour pouvoir en tirer la valeur de Q . Il faut en plus que la réaction soit réversible.

Bornons-nous à considérer les actinomètres à électrodes couvertes de sels halogénés d'argent et de mercure. Des nombreuses expériences mettent hors de doute la libération

(1) Voir M. LEWIS, *Traité de Chimie Physique*, t. III, p. 140.

de l'halogène par la substance éclairée. Pour le chlorure d'argent l'action de la lumière serait :



La formation de AgCl à partir de ses éléments dégage 30,4 grandes calories. La réaction $\text{AgCl} + \text{Ag} = \text{Ag}^2\text{Cl}$ n'en dégage que 0,5. Pour produire la réaction :



la lumière doit fournir d'abord 60,8 Calories pour décomposer 2 molécules-gramme de AgCl . La formation d'une molécule-gramme de Ag^2Cl *dégagera* ensuite :

$$30,4 + 0,5 = 30,9 \text{ Calories.}$$

En définitive, la réaction $2\text{AgCl} = \text{Ag}^2\text{Cl} + \text{Cl}$ a besoin pour se produire de : $Q = 60,8 - 30,9 = 29,9$ grandes calories par molécule-gramme ; cette énergie considérable lui est fournie par la lumière.

On peut admettre que la même réaction se produirait sur le bromure et sur l'iodure d'argent. Malheureusement les traités de chimie ne nous donnent aucune indication quantitative à ce sujet.

De même, on ne trouve pas les données qui nous seraient nécessaires pour les sels de mercure.

Une remarque simple nous permettra pourtant d'essayer l'application de la formule (11). On a vu que la formation du sous-chlorure d'argent à partir du chlorure ne dégage qu'une quantité de chaleur négligeable par rapport à celle dégagée dans la formation du chlorure à partir de ses éléments. On a en effet :



pendant que :



Si on négligeait cette dernière quantité de chaleur, en prenant pour la formation du Ag^2Cl à partir des éléments la même quantité de chaleur dégagée que pour le AgCl , on ferait une erreur de 1,5 o/o. Cette différence peut être négligée. On peut donc prendre pour Q , chaleur que la lumière doit fournir à la substance sensible pour produire sa transformation, la chaleur de formation de la substance sensible qui couvre les électrodes ⁽¹⁾. On a vu que l'erreur ainsi faite ne dépasse 1,5 o/o pour le chlorure d'argent.

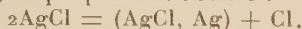
Faisons l'hypothèse que l'erreur serait négligeable aussi pour les autres sels haloïdes d'argent et de mercure.

On serait alors autorisé à prendre pour la quantité Q figurant dans la formule (11) les chaleurs de formation des sels haloïdes d'argent et de mercure.

D'autre part, on a des raisons sérieuses de supposer que les réactions chimiques produites par la lumière dans les actinomètres électro-chimiques sont réversibles. Comme on l'a indiqué à plusieurs reprises l'étude de la variation de la f. e. m. avec le temps donne une courbe de saturation. A partir d'un certain moment les f. e. m. n'augmentent plus avec la durée de l'éclairement, mais restent constantes. La vitesse avec laquelle est atteinte cette saturation dépendant de la substance étudiée.

Cette saturation peut être interprétée comme un équilibre qui s'établit entre l'énergie absorbée par les molécules détruites par la lumière et l'énergie libérée par les molécules reconstituées.

(1) La décomposition des sels haloïdes d'argent directement en leurs éléments, par la lumière, est d'ailleurs soutenue par quelques auteurs. Ainsi M. REINDERS (*Zeit. phys. Chem.*, t. 77, 1911, pp. 213, 356 et 677) pense que dans la décomposition de AgCl par la lumière on obtient la mise en liberté du chlore et la formation d'une solution solide d'argent dans le chlorure d'argent, ce qui pourrait s'écrire :



Dans cette hypothèse on comprend sans plus la légitimité de prendre pour Q la chaleur de formation de la substance,

D'autres observations directes sur la décomposition des sels haloïdes d'argent conduisent aussi à l'hypothèse très probable de réactions réversibles ⁽¹⁾.

Il est évident que l'halogène libéré par la lumière dans l'actinomètre peut être absorbé par l'électrolyte et de ce fait la réversibilité complète deviendrait impossible. Cette circonstance se produirait surtout pour les longues durées d'éclairement. Dans ces cas on observe, en effet, le phénomène désigné sous le nom de « solarisation » qui se manifeste par la fatigue de l'actinomètre. Ce phénomène peut être interprété comme une modification permanente produite par la lumière sur l'électrode sensible.

Pour des courtes durées d'éclairement on peut admettre, au contraire, que l'halogène libéré reste sur l'électrode ou dans son voisinage immédiat pour pouvoir se recombinaison pendant ou après l'éclairement.

Ces considérations nous montrent que dans le cas des actinomètres électro-chimiques, on est dans des circonstances qui rendent possible l'application de la formule (11). On doit pourtant s'attendre à des divergences résultant des causes d'erreur indiquées.

Une des fréquences actives, ν , est celle pour laquelle l'actinomètre montre le maximum de sensibilité. Pour l'autre fréquence, ν' , on peut prendre celle correspondant au *maximum d'absorption* de l'halogène libéré par la lumière. Ainsi ν est la fréquence propre à la substance sensible et ν' la fréquence propre de l'halogène.

Le choix de la fréquence propre de l'halogène soulève quelques difficultés. On sait, en effet, que le maximum d'absorption du Cl, Br, I, se déplace selon le dissolvant. Dans quel état faut-il considérer l'halogène libéré par la lumière sur l'électrode ? On peut prendre pour le chlore le maximum d'absorption que cette substance montre à l'état gazeux :

(1) LUTHER, *Zeitschr. physik Chem.*, t. 30, 1899, p. 628.

0 μ 338 d'après M. Ribaud ⁽¹⁾. Pour le brome on peut prendre, par exemple, le maximum d'absorption donné pour le brome liquide par M. Bovis ⁽²⁾ : $\lambda = 0 \mu 417$ (la vapeur de brome présente, d'après M. Ribaud (*loc. cit.*, page 61), un maximum d'absorption pour $\lambda = 0 \mu 421$).

Pour l'iode on remarquera d'abord que, dissous à l'état solide dans la dianilido-antraquinone, il donne un maximum d'absorption pour $\lambda = 0 \mu 533$. Une autre remarque conduit à la même valeur. On a vu que dans le cas de l'iodure d'argent une deuxième région de sensibilité se produit après l'éclairement préalable de l'actinomètre avec la lumière violette. Ce deuxième maximum est placé comme on l'a vu (p. 85) vers 0 μ 53. On peut supposer que ce deuxième maximum se produit par suite de l'absorption de la lumière par l'iode libre produit par la lumière violette sur l'électrode sensible. L'actinomètre se trouve ainsi sensibilisé pour les radiations qui correspondent au maximum d'absorption de l'iode.

Avec toutes ces indications on peut essayer la vérification de la formule (11). Les résultats sont consignés dans le tableau suivant.

Dans la dernière colonne du tableau sont inscrites les valeurs de Q calculées à l'aide de la formule (11) et dans

Substance	λ 10 ⁻⁴	λ' 10 ⁻⁴	ν 10 ⁻¹⁰	ν' 10 ⁻¹⁰	Q Grandes calories	
					observé	calculé
AgI . . .	0,424	0,530	70754	56600	14,2	14,15
HgCl . . .	0,253	0,338	118577	88698	31,3	29,9
HgBr . . .	0,296	0,417	101350	71971	24,5	29,4
HgI . . .	0,405	0,530	74074	56600	14,3	17,5

(1) M. RIBAUD, *Thèse de Paris*, 1919, p. 76, publiée dans les *Annales de Physique*, t. 11-12, 1919, p. 182.

(2) BOVIS, *Comptes Rendus*, t. 178, 1924, p. 1964.

l'avant-dernière colonne les valeurs de Q données par les tables de constantes. On a désigné par :

(λ) , ν = la fréquence propre de la substance sensible et

(λ') , ν' = la fréquence propre de l'halogène.

On voit que *l'accord est très bon pour AgI et pour HgCl* ; il est moins bon, mais satisfaisant, pour HgBr et pour HgI.

Les écarts observés pourraient être expliqués par le fait que le maximum de sensibilité n'a été déterminé à l'aide d'un spectre continu que pour le AgI. Pour les autres substances on a employé le spectre de raies du mercure. Le maximum de sensibilité peut tomber entre deux de ces raies. D'autre part, des doutes peuvent subsister en ce qui concerne la marche exacte de la réaction chimique produite par la lumière et par conséquent sur la valeur que l'on doit attribuer à Q .

Il paraît donc nécessaire de compléter d'abord les mesures de sensibilité des actinomètres en utilisant un spectre continu ou d'autres sources de lumière donnant un plus grand nombre de raies dans la région du spectre où se trouve le maximum de sensibilité.

Il sera du plus grand intérêt aussi d'étendre ces mesures à un nombre plus grand de substances et surtout aux sels d'argent sur lesquels on possède déjà de nombreuses observations de nature photo-chimique.

38. — Après avoir montré que la formule (11) de MM. Perrin et Lewis paraît s'appliquer d'une manière satisfaisante dans les cas que j'ai indiqués, on peut se risquer à faire un pas de plus dans cet essai d'explication théorique et chercher à élucider de plus près le mécanisme de l'action de la lumière sur les molécules de la substance sensible.

On peut remarquer d'abord que la formule (8) écrite sous la forme :

$$Q = Nh(\nu - \nu')$$

peut être considérée comme une sommation des effets pro-

duits séparément par la lumière sur chaque molécule.

R. Marcelin ⁽¹⁾ en appliquant les règles de la mécanique statistique a calculé l'accroissement E d'énergie interne nécessaire pour amener une molécule de son état normal à l'état critique où elle est capable de réagir. E est donné par la relation :

$$(12) \quad \frac{E}{RT^2} = \frac{d \text{ Log } k}{dt}$$

où les constantes K , T , R , ont la signification expliquée à la page 88. Si l'on compare la formule (12) avec la formule (2), on peut écrire :

$$E = \frac{U}{N} = \frac{N h \nu}{N}$$

car U se réfère à une molécule-gramme de substance contenant N molécules. Il vient :

$$E = h \nu$$

qui est la formule d'Einstein. D'après cette formule chaque molécule absorbe un quantum entier d'énergie lumineuse $h\nu$, pour réagir.

La nécessité de fournir un quantum entier d'énergie à une molécule pour qu'elle réagisse peut être interprétée si on considère l'atome constitué d'après le modèle dynamique de Rutherford-Bohr. Ce modèle a conduit à des résultats si précis en spectroscopie qu'on peut le considérer comme une image très *approchée* de la réalité. Malheureusement les données précises sur l'arrangement des électrons dans des atomes aussi complexes que ceux des substances ici considérées (Ag, Hg, I, etc.), nous manquent jusqu'à présent.

On sera forcé à se borner à des suggestions d'ordre qualitatif et à choisir parmi celles-ci celles qui s'accordent le mieux avec les faits observés.

(1) R. MARCELIN, Contribution à l'étude de la cinétique physico-chimique, *Ann. de Physique*, t. 3, 1915, p. 120.

Le raisonnement sera pareil à celui qu'on fait pour expliquer qu'un atome doit absorber un nombre entier de quanta pour émettre une raie spectrale. Ici on admettra que l'atome ne devient apte à réagir que si l'arrangement des électrons, probablement de ceux constituant la couche la plus superficielle, prend une configuration déterminée. La lumière agit en modifiant les orbites stables des électrons et le passage d'une orbite stable à une autre se fait par l'absorption d'un nombre entier de quanta d'énergie lumineuse. Comme suite à cette modification, des électrons peuvent être échangés entre les molécules ou les atomes voisins.

D'après Kossel ⁽¹⁾ la configuration prise par les électrons, unie, à la variation de la charge électrique totale de l'atome, variation produite par perte ou par absorption des électrons étrangers à l'atome, suffisent pour expliquer l'affinité chimique des éléments.

39. Relation entre la sensibilité des actinomètres et la variation de la conductibilité des substances sensibles. — L'effet primaire de la lumière se réduit donc à un déplacement des électrons constituant les couches les plus superficielles de l'atome et à l'échange possible des électrons entre les atomes voisins. Cette remarque rend possible une relation entre les phénomènes photo-chimiques (observés dans les actinomètres ou par tout autre procédé) et la variation de la conductibilité électrique que les mêmes substances subissent sous l'influence de la lumière. Les électrons dérangés de leurs orbites stables par la lumière, pendant leur passage d'une orbite à une autre ou pendant leurs parcours entre deux atomes voisins peuvent être captés par un champ électrique suffisamment fort et produire ainsi une augmentation de la conductibilité électrique de la substance. D'après cette hypo-

(1) W. KOSSEL, *Les forces de valence* (traduit), chez Albert Blanchard, Paris, 1922.

thèse les substances reconnues comme sensibles dans les actinomètres doivent montrer un accroissement de conductibilité quand elles sont éclairées. Or, c'est justement ce que donne l'expérience : les sels haloïdes de mercure, l'iodure d'argent, l'oxyde de cuivre (Cu^2O) montrent bien l'effet signalé.

Pour les sels d'argent, on sait déjà depuis Arrhénius ⁽¹⁾, que leur conductibilité augmente à la lumière. Les déterminations plus récentes faites par Scholl ⁽⁴²⁾ sur l'iodure d'argent confirment et complètent les conclusions d'Arrhénius.

Pour les sels haloïdes de mercure j'ai relaté les expériences de Volmer et celles que j'ai faites moi-même. Elles montrent nettement l'effet signalé. Enfin, le même phénomène a été mis en évidence sur le sous-oxyde de cuivre par M. Coblentz ⁽²⁾ et par M. Vola Barton ⁽⁷³⁾ ⁽³⁾.

La théorie esquissée exige, en plus, que la radiation la plus active soit la même dans les actinomètres et dans les cellules montrant la variation de résistance. Ici encore l'expérience semble confirmer cette prévision. Scholl a montré, en effet (*loc. cit.* page 421), que pour l'iodure d'argent le maximum de sensibilité se produit pour la même longueur d'onde $0\mu 43$ pour les deux phénomènes.

Pour le sous-oxyde de cuivre M. Vola Barton a montré que la variation maximum du potentiel de l'actinomètre et la

⁽¹⁾ ARRHÉNIUS, *Sitzungsber. der k. Akad. der Wiss. zu Wien*, t. 96, 1887, p. 831.

⁽²⁾ COBLENTZ, *Bulletin of the Bureau of Standards*, n° 462, 1922, p. 604.

⁽³⁾ La même remarque est valable pour d'autres substances sensibles dans les actinomètres et que je n'ai pas étudié dans ce travail. Ainsi, par exemple, le sulfure d'argent étudié par MM. CHAPERON et MERCADIER ⁽²³⁾ et par M. RIGOLLON dans les actinomètres et pour lequel M. COBLENTZ (*Bull. of Bur. of Stand.*, n° 446, 1922, p. 278) a montré la ~~plus~~ grande augmentation de conductibilité à la lumière.

variation de la conductibilité se produisent pour des longueurs d'onde qui ne sont pas très différentes.

On peut enfin citer le sulfure d'argent pour lequel M. Coblentz place le maximum de variation de résistance à $1\ \mu 4$, or M. Rigollot donne pour la variation de potentiel de l'actinomètre à sulfure d'argent un maximum placé vers $1\ \mu$.

Il est sans doute nécessaire d'étendre ces confirmations à un nombre plus grand de substances, mais les résultats que nous possédons déjà montrent un parallélisme étroit entre la variation de conductibilité et la sensibilité actino-électrique des substances étudiées jusqu'à présent.

En résumé, il paraît légitime de conclure que le phénomène primaire produit par la lumière dans les actinomètres se réduit à un déplacement des électrons constituant les molécules de la substance sensible. Les molécules activées par le simple déplacement ou par l'absorption et la perte d'électrons peuvent se grouper dans des nouvelles combinaisons chimiques, combinaisons qui seraient généralement réversibles. L'énergie libérée dans ces réactions se manifeste sous forme de courant électrique dans les actinomètres.

40. Actinomètres électro-chimiques et phénomènes photo-électriques. — De ce que nous venons de dire il résulte qu'on peut interpréter les effets produits par la lumière dans les actinomètres comme un genre d'effet *photo-électrique*. Mais cette expression serait prise ici dans sa plus large acception. D'après la théorie radio-chimique de MM. Perrin et Lewis toute réaction chimique commence à la suite d'un effet photo-électrique en ce sens que l'effet primaire des radiations lumineuses ou obscures se réduit à un déplacement des électrons constituant la molécule de la substance sensible. Les électrons perdus éventuellement par les molécules sont absorbés immédiatement par les molécules voisines.

Quel rapport y a-t-il entre cet effet photo-électrique très général et l'effet photo-électrique ordinaire de Hertz-Hall-

wachs? Ce dernier effet consiste on le sait, dans l'*expulsion*, à l'extérieur, des charges électriques négatives par les substances éclairées. L'effet est très petit, à peine mesurable avec les meilleurs galvanomètres (sauf pour les métaux alcalins) et une de ses caractéristiques est l'existence du seuil d'excitation. L'effet ne peut se produire que si la radiation agissante possède une longueur d'onde plus courte qu'une longueur d'onde limite, variable pour chaque substance et que l'on appelle le « seuil d'excitation » de cette substance.

Certains auteurs ⁽¹⁾ ont cru pouvoir identifier les phénomènes produits par la lumière dans les actinomètres à électrodes couvertes de substances sensibles et le phénomène photo-électrique ordinaire de Hertz-Hallwachs. Il n'est pas difficile de montrer les difficultés que soulève cette hypothèse.

Il suffit de considérer : 1^o la grandeur des effets observés et 2^o la longueur d'onde limite.

1^o Dans la première partie de ce travail on a insisté sur l'incompatibilité qui existe entre la grandeur des effets observés sur les actinomètres à électrodes propres ou polarisées et la grandeur des effets photo-électriques donnés par les mêmes métaux dans le vide. Ces conclusions s'appliquent *a fortiori* aux actinomètres à électrodes couvertes de substances sensibles. La présence d'une couche sensible à la lumière, sur l'électrode d'un actinomètre, augmente jusqu'à 1.000 et même 10.000 fois les f. e. m. produites dans les mêmes conditions d'éclairement par l'actinomètre à électrodes propres. Voyons si le phénomène analogue se produit pour l'effet photo-électrique ordinaire. Des nombreuses expériences nous montrent qu'il n'en est rien. En fait, le même métal propre, ou couvert d'une couche sensible à la lumière, donne des effets photo-électriques différents et quelquefois l'émission augmente; mais le phénomène est loin d'être général et,

(1) C'est surtout M. GOLDMANN (52) qui a développé cette hypothèse.

dans les cas où il se produit, l'augmentation ne peut se comparer même de loin avec celle observée dans les actinomètres.

Ainsi par exemple Hallwachs ⁽¹⁾ trouve que l'effet photo-électrique est du même ordre de grandeur pour le cuivre décapé et pour le cuivre oxydé (CuO et Cu²O). D'après Rhode ⁽²⁾ les sulfures peuvent donner des effets légèrement plus grands que les métaux purs mais des effets plus petits sont pareillement observés, voici quelques nombres :

Zn	530	Cu ² S	534	ZnS	80
Al	200	CuS	391	MoS	28
		Ag ² S	240		

Le sulfure d'argent donne, selon M. Wilson ⁽³⁾ un effet trois fois seulement plus grand que l'argent pur.

M. Reboul ⁽⁴⁾ trouve que le cuivre oxydé donne un effet deux fois plus grand que le cuivre poli.

Pour les sels halogénés de mercure, qui donnent, comme on a vu, des actinomètres très sensibles, M. L. Hughes ⁽⁵⁾ remarque que ces sels ne donnent presque pas d'effet photo-électrique dans les premières minutes de l'éclairement. Il attribue l'effet qu'on observe ensuite à la présence du mercure libre provenant de la décomposition de ces sels par la lumière.

Ces faits dont on pourrait allonger la liste montrent déjà l'impossibilité d'identifier les phénomènes qui se passent dans les actinomètres avec les phénomènes photo-électriques ordinaires ;

2° La considération du seuil d'excitation nous fournira un argument nouveau à l'appui de la même conclusion. Si les deux phénomènes indiqués étaient identiques le seuil d'exci-

(1) HALLWACHS, *Comptes Rendus Congr. Radiolog.*, 1910, p. 2.

(2) RHODE, *Ann. der Physik.*, t. 19, 1906, p. 935.

(3) W. WILSON, *Annalen der Physik.*, t. 26, 1907, p. 107.

(4) REBOUL, *Le Radium*, t. 9, 1912, p. 155.

(5) L. HUGHES, *Philosophical Magazine*, t. 26, 1912, p. 380.

tation devrait rester le même pour une même substance étudiée au point de vue de son émission photo-électrique ou au point de vue de sa sensibilité dans un actinomètre électro-chimique. Or ici encore l'expérience s'oppose à l'identification des deux phénomènes. Les exemples sont nombreux, en voici quelques-uns.

Substance	Seuil d'excit. photo-électrique	Sensibilité max. dans l'actinomètre
Se	2200 A.	5700 A.
CuO	2570	3500
AgI	ultra-violet	violet
AgS	ultra-violet	infra-rouge

Comme le montre ce tableau le seuil d'excitation de l'effet photo-électrique ordinaire est placé à une longueur d'onde considérablement plus courte que celle donnant le maximum de sensibilité de l'actinomètre. Ainsi donc ce ne sont pas les mêmes radiations qui produisent les deux effets.

En résumé il résulte : 1° de la considération de la grandeur des effets et 2° de la considération du seuil d'excitation photoélectrique *que les effets produits par la lumière dans les actinomètres électro-chimiques ne peuvent pas être identifiés avec les effets photo-électriques ordinaires.*

On peut dire que l'effet photo-électrique est purement superficiel. Dans cet effet ce sont surtout les rayons ultra-violets qui agissent et sous leur influence les électrons sont expulsés, avec une grande vitesse, en dehors du rayon d'action des molécules. Lorsqu'il s'agit des phénomènes photo-chimiques (étudiés dans les actinomètres) ou du changement de résistance sous l'influence de la lumière l'action primaire de la radiation doit consister en un déplacement d'électrons de leurs orbites habituelles ; si un électron est expulsé par une molécule il est absorbé immédiatement, à cause de sa petite vitesse, par une molécule voisine. Par suite de ce

déplacement d'électrons la molécule est chimiquement activée. D'autre part dans cet état instable les électrons peuvent être saisis par un champ électrique et produire l'augmentation de conductibilité observée.

Cette explication est analogue à celle proposée par M. Hughes ⁽¹⁾ pour les phénomènes de fluorescence et par M. Wilson ⁽²⁾ pour la variation de la conductibilité à la lumière.

44. Sur les applications des actinomètres. — Comme je l'ai indiqué dans l'aperçu historique un grand nombre d'essais ont été faits dans le but d'utiliser les actinomètres électro-chimiques comme photomètres physiques.

La première question que l'on s'est posée à ce sujet a été de chercher si les indications données par ces appareils sont proportionnelles à l'intensité de la lumière agissante. M. Rigollot a trouvé que la f. e. m. donnée par l'actinomètre est proportionnelle à l'intensité lumineuse tant que celle-ci ne devient pas trop grande. Pour de grandes intensités la f. e. m. croît moins vite que l'intensité de la lumière. Des conclusions identiques ont été établies par Minchin, Buti (29), Luggin, Maréchal (34) et Alegretti (36).

L'application à la photométrie n'est donc possible que si l'on s'arrange pour utiliser ces appareils dans un domaine assez restreint d'intensités lumineuses. Il ne faut pas oublier aussi qu'un actinomètre ne reste pas très longtemps identique à lui-même et que sa sensibilité varie avec la longueur d'onde de la radiation agissante.

De ces particularités il résulte que les actinomètres donneront surtout de bons résultats si on les utilise, par exemple, pour comparer les intensités des radiations de même longueur d'onde émises par deux sources différentes. On

(1) A. L. HUGHES, *Photo-electricity*, 1914, p. 127.

(2) WILSON, *Ann. der Physik.*, t. 23, 1907, p. 107.

affaiblira alors l'une des radiations monochromatiques, dans une proportion connue, jusqu'à ce que les deux radiations produisent la même variation de f. e. m. de l'actinomètre. Ce procédé n'exige pas la proportionnalité des f. e. m. et des intensités : il faut seulement que l'appareil reste semblable à lui-même pendant le temps très court qui sépare les deux mesures, condition qui est toujours réalisée.

Pour de telles mesures comparatives l'actinomètre présente un réel avantage sur les cellules photo-électriques aux métaux alcalins. Ces cellules donnent, il est vrai, des indications proportionnelles aux intensités lumineuses, mais les courants fournis par ces appareils sont si faibles qu'on doit utiliser pour leur mesure un électromètre, appareil toujours plus délicat que le galvanomètre. L'emploi du galvanomètre n'est possible avec les cellules photo-électriques qu'avec le secours des amplificateurs. L'actinomètre, par contre, donne des courants assez forts pour pouvoir être utilisé avec un galvanomètre ordinaire.

D'autre part, la construction de ces appareils est comme on l'a vu extrêmement simple et on peut, par un choix convenable des substances sensibles couvrant les électrodes, les utiliser dans la région voulue du spectre visible et *ultra-violet*.

Il est utile de mentionner aussi que ces appareils peuvent être utilisés toutes les fois qu'il s'agit de commander instantanément et à distance un relais pouvant fonctionner avec le courant produit par la lumière.

CONCLUSION

I. Dans la première partie de ce travail je me suis proposé de chercher l'origine des forces électro-motrices produites par la lumière sur les actinomètres électro-chimiques à électrodes métalliques propres.

Les conclusions de cette étude ont été les suivantes :

Toutes les forces électro-motrices observées peuvent s'expliquer par l'intervention des trois causes suivantes : la *polarisation*, l'*altération chimique* et l'*échauffement* des électrodes.

II. Dans la deuxième partie du travail j'ai étudié quelques actinomètres électro-chimiques à électrodes couvertes de substances sensibles à la lumière. Je me suis préoccupé surtout de déterminer la sensibilité de ces appareils pour différentes radiations du spectre visible et *ultra-violet*.

Dans ce but j'ai construit un séparateur de radiations, à optique en quartz, qui permettait d'utiliser avec la même facilité toutes les radiations comprises entre 3μ dans l'infrarouge et $2\,000\text{ \AA}$, dans l'ultra-violet. Cet appareil peut servir, avec de légères modifications, dans tous les travaux de laboratoire nécessitant une séparation de radiations.

La répartition de l'énergie dans le spectre de la source lumineuse utilisée (lampe à vapeur de mercure) a été étudiée à l'aide d'une pile thermo-électrique montée sur le séparateur de radiations.

Avec ce dispositif j'ai déterminé les courbes de sensibilité dans le spectre des actinomètres formés par des électrodes couvertes de *sels haloïdes mercurieux*, de *sulfure de mercure*, d'*oxyde de cuivre* et d'*iodure d'argent*.

Pour l'iodure d'argent le maximum de sensibilité a été localisé avec plus de précision en utilisant une source donnant un spectre continu. Ce maximum se produit pour la longueur d'onde $\lambda = 0 \mu 424$.

Avec les sels haloïdes mercurieux j'ai fait aussi des *plaques photographiques* et j'ai trouvé que la région du spectre donnant le maximum de sensibilité est sensiblement la même que pour les actinomètres.

J'ai reconnu aussi que le chlorure et le bromure mercurieux sont *fluorescents* pour la lumière ultra-violette et que la *conductibilité électrique* de Hg^2Cl^2 , Hg^2Br^2 , et Hg^2I^2 augmente à la lumière.

III. Dans le dernier chapitre j'ai essayé d'interpréter théoriquement les résultats obtenus sur les actinomètres à électrodes couvertes de substances sensibles.

La théorie de MM. Perrin et Lewis qui relie l'écart des fréquences actives $\nu - \nu'$ à la chaleur de formation Q de la substance sensible peut s'appliquer avec quelques restrictions aux actinomètres électro-chimiques. La formule donnée par ces auteurs paraît bien vérifiée dans le cas de l'iodure d'argent et dans le cas du chlorure mercurieux.

D'autre part j'ai remarqué que toutes les substances sensibles dans les actinomètres électro-chimiques montrent une augmentation de leur conductibilité électrique à la lumière. J'ai essayé d'expliquer ce parallélisme en attribuant aux deux phénomènes une cause primaire identique : le déplacement sous l'influence de la lumière des électrons qui constituent la molécule de ces substances sensibles.

En comparant enfin les phénomènes qui se passent dans les actinomètres avec les phénomènes photo-électriques ordinaires (de Hertz-Hallwachs) j'ai montré que l'hypothèse de M. Goldmann affirmant l'identité de ces deux phénomènes doit être abandonnée.

BIBLIOGRAPHIE

1. Ed. BECQUEREL. — Recherches sur les effets de la radiation chimique de la radiation solaire au moyen des courants électriques. *C. R.*, t. 9, p. 145, 1839.
2. Ed. BECQUEREL. — Mémoire sur les effets produits sous l'influence des rayons solaires. *C. R.*, t. 9, p. 561, 1839.
3. Ed. BECQUEREL. — Des effets chimiques et électriques produits sous l'influence de la lumière. *Thèse*, 1840.
4. Ed. BECQUEREL. — *Bibliothèque Universelle de Genève*, t. 35, p. 136, 1841.
5. Ed. BECQUEREL. — Des effets produits sur les corps par les rayons solaires. *Ann. de Ch. et Ph.*, t. 9, p. 257, 1843.
6. Ed. BECQUEREL. — Note relative aux effets électro-chimiques produits sous l'influence de la lumière. *Ann. de Ch. et Ph.*, t. 32, p. 176, 1851.
7. Ed. BECQUEREL. — Note sur les effets électriques produits sous l'influence de la lumière. *Ann. de Ch. et Ph.*, t. 56, p. 99, 1859.
8. Ed. BECQUEREL. — *La lumière, ses causes et ses effets*, t. 2, chap. III, pp. 121-147, 1868.
9. GROVE. — On the influence of light on the polarized electrode. *Philosophical Magazine*, t. 16, p. 426, 1858.
10. PACINOTTI. — Correnti elettriche dall'azione del calorico e della luce. *Nuovo Cimento*, t. 18, p. 373, 1864.
11. PACINOTTI. — Sulle correnti elettriche generati dall'azione del calorico e della luce. *Nuovo Cimento*, t. 19, p. 234, 1865.
12. EGOROFF. — Electro-actinomètre différentiel. *Journal de Physique*, t. 5, p. 283, 1876; aussi *Jour. der Russ. physik. Gesell.*, t. 9, pp. 33 et 143, 1878.
13. HANKEL. — Ueber das elektrische Verhalten der in Wasser oder Salzlösungen getauchten Metalle bei Bestrahlung mit Sonnen-oder Lampen Licht. *Wiedemanns Annalen*, t. 1, p. 402, 1877.
14. DEWAR. — Preliminary note on experiments in electro-photometry. *Proceedings of the Royal Society*, t. 27, p. 354, 1878.
15. SABINE. — Some electrical experiments with crystalline selenium. *Philosophical Magazine*, t. 5, p. 401, 1878 et aussi *Nature*, t. 17, p. 512, 1878.

16. PELLAT. — Sur l'action de la lumière sur les piles. *C. R.*, t. 89, p. 227, 1879.
17. MINCHIN. — Experiments in photo-electricity. *Philosophical Magazine*, t. 31, p. 207, 1891 et aussi : *Chem. News*, t. 41, p. 204, p. 1880; *Electrician*, t. 25, p. 164, 1890 et t. 26, p. 361, 1891; *Phot. News.*, t. 59, 1891.
18. LAUR. — Courant électrique produit par la lumière. *C. R.*, t. 93, p. 851, 1881 et aussi *Telegraphic Journ.*, t. 11, p. 211, 1881; *Elektrotechnische Zeitschrift*, t. 3, p. 480, 1881.
19. J. BORGMANN. — Photo elektrische Batterie. *Jour. der Russ. Physik. Chem. Gesell.*, t. 14, p. 258, 1883.
20. J. MOSER. — Ueber Verstärkung der photo-elektrischen Ströme durch optische Sensibilisierung. *Anzeiger der K. Akad. der Wiss. Wien*, t. 24, p. 179, 1887.
21. J. MOSER. — Photographie und Electricität. *Eders Jahrbuch für Photographie*, p. 296, 1888.
22. GOUY et RIGOLLOT. — Sur un actinomètre électro-chimique. *C. R.*, t. 106, p. 1470, 1888.
23. CHAPERON et MERCADIER. — Sur la radiophonie électro-chimique. *C. R.*, t. 106, p. 1595, 1888.
24. GRIVEAUX. — Sur la décomposition des sels haloïdes d'argent sous l'influence de la lumière. *C. R.*, t. 107, p. 837, 1888.
25. W. ABNEY. — *Eders Jahrbuch für Phot.*, p. 147, 1889.
26. RIGOLLOT. — Sur un actinomètre électro-chimique. *Ann. de Ch. et Ph.*, t. 22, p. 567, 1891, résumé aussi dans *La Lumière électrique*, t. 40, p. 135, 1891.
27. RIGOLLOT. — Recherches expérimentales sur quelques actinomètres électro-chimiques. Thèse de Doctorat, 1897. *Ann. de l'université de Lyon*, t. 29, 1897, résumée dans *Journal de Physique* (6), p. 520, 1897.
28. RIGOLLOT. — Effet des matières colorantes sur les phénomènes actino-électriques. *C. R.*, t. 116, p. 878, 1893.
29. G. BUTI. — *Atti Acc. Pontif. Nuovi Lincei*, t. 44, p. 170, 1891.
30. T. MARTINI. — Nuovo attinometro elettro-chimico. *Rivista Scientifico-industriale*, t. 23, p. 135, 1891.
31. Col. J. WATERHOUSE. — Some observations of the electrical action of light upon silver and its haloids compounds. *Journ. Asiat. Soc. Bengal*, t. 62 (2), p. 21, 1893.
32. LUGGIN. — Ueber eine Lichtemphindliche Elektrode. *Zeitsch. für Phys. Chem.*, t. 14, p. 385, 1894.
33. LUGGIN. — Ueber die photo-elektrische Erscheinungen und der photographischen Prozess. *Zeitschrift f. Phys. Chem.*, t. 23, p. 577, 1897. Voir aussi *Bihang till Kung. Sv. Vet. Akad. handl.*, t. 33, Afd. 1, n° 6, 1898 et t. 25, Afd. 1, n° 1, 1889.

34. MARÉCHAL. — Sur l'actinomètre électro-chimique. *L'Eclairage électrique*, t. 6, pp. 444, 540 et 588, 1896.
35. G.-C. SCHMIDT. — Ueber photo-elektrische Ströme. *Wiedemanns Annalen*, t. 67, p. 563, 1899.
36. ALEGRETTI. — Sulle correnti photo-elettriche. *Nuovo Cimento*, t. 1, 1901; aussi *Physik Zeitschrift*, t. 2, p. 317 1901.
37. E. BOSE et H. KOCHAN. — Beobachtungen betreffend eine neue lichtempfindliche Elektrode. *Zeitschrift. für Phys. Chem.*, t. 38, p. 28, 1901, le même travail dans *Zeitschrift für Elektrochemie*, t. 7, 1901.
38. JAGADIS Ch. BOSE. — On the continuity of effect of light and electric radiation on matter. *Proceedings of the Royal Society*, t. 70, pp. 154, 174 et 185, 1902. Voir aussi *Physikalische Zeitschrift*, t. 5, p. 329, 1904.
39. H. KOCHAN. — Beiträge zur kenntniss der anodisch polarisierten lichtempfindlichen Gold-Elektroden. *Zeitschrift für Elektrochemie*, t. 9, pp. 33, 61 et 79, 1903.
40. H. KOCHAN. — (Bibliographie). *Jahrbuch der Radioakt und Elektronik*, t. 2, p. 186, 1905.
41. F. HIRSCHSOHN. — Lichtempfindliche galvanische Elemente. *Elektrotechnische Zeitschrift*, t. 23, p. 724, 1902.
42. H. SCHOLL. — Photoelektrische Erscheinungen am feuchten Jodsilber. *Annalen der Physik*, t. 16, pp. 193 et 417, 1905.
43. M. WILDERMAN. — On chemical dynamics and statics under the action of light. *Proceedings of the Roy. Soc.*, t. 70, p. 66, 1902. Le même travail dans *Zeitschrift f. Ph. Chem*, t. 41, p. 87, 1902 et t. 42, p. 257, 1903. Voir aussi *Philosophical Magazine*, t. 5, p. 208, 1903.
44. M. WILDERMAN. — Galvanic cells produced action of light, *Proceedings of the Roy Soc.*, t. 74, p. 369, 1905 et t. 77, p. 274, 1906, voir aussi *Phil. Trans.*, t. 206, p. 335, 1906 et aussi dans *Zeitschrift f. Phys. Chem.*, t. 52, p. 209, 1905; t. 59, pp. 553 et 703, 1907 et t. 60, p. 70, 1907.
45. A. GOLDMANN. — Lichtelektrische Untersuchungen an Farbstoffzellen. *Annalen der Physik*, t. 27, p. 449, 1908.
46. E. BAUR. — Ueber ein Modell der Kohlensäureassimilation. *Zeitschrift für Phys. Chem.*, t. 63, p. 683, 1908.
47. N. TITLESTADT. — Photo-Voltaketten mit Urano-und Uranylsulfat. *Zeitschrift für Phys. Chem*, t. 72, p. 257, 1910.
48. A. SAMSONOW. — Ueber den Becquereleffekt in Uranylsulfat-, Chininsulfat- und Chlorophyllösungen. *Zeitschrift für Wiss. Phot.*, t. 11, p. 33, 1912.
49. H. SCHILLER. — Ueber den Becquereleffekt bei komplexen Eisen-und Uransalzen. *Zeitschrift für Phys. Chem.*, t. 80, p. 641, 1912.
50. C. WINTHER. — Elektrische Lichtakkumulator. *Zeitschr. für Elektrochemie*, p. 138, 1912.

51. GOLDMANN et BRODSKY. — Zur Theorie des Becquereleffektes (I). *Annalen der Physik*, t. 54, p. 849, 1914.
52. A. GOLDMANN. — Zur Theorie des Becquereleffektes (II). *Annalen der Physik*, t. 54, p. 901, 1914.
53. TRÜMLER. — Beiträge zur theorie der Urano-Uranylsulfat-photoketten. *Zeitschrift f. Phys. Chem.*, t. 90, p. 385, 1915.
54. T.-W. CASE. — A cuprous oxide photo-chemical cell. *Amer. Electrochem. Soc. Trans.*, t. 31, p. 351, 1917.
55. A. SAMSONOW. — Ueber die depolarisatoren des Becquerelleffektes. *Zeitschrift für Wiss. Phot.*, t. 18, p. 141, 1918.
56. T. SWENSSON. — On changes of potential in an oxidizing agent by ultra-violet light. *Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi*, t. 6, n° 12, 1917.
57. T. SWENSSON. — Lichtelektrische Untersuchungen an Salzlösungen. (Inaug. Diss.). *Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi*, t. 7, n° 19, 1919.
58. T. SWENSSON. — Untersuchung über die Einwirkung, etc. *Ibid.*, t. 7, n° 25, 1920.
59. A. GRUMBACH. — Sur les piles à liquide fluorescent. *C. R.*, t. 176, p. 88, 1923.
60. A. GRUMBACH. — De la superposition des forces électro-motrices dans les piles à liquide fluorescent. *C. R.*, t. 177, p. 395, 1923.
61. A. GRUMBACH. — Sur le rôle de l'ionisation dans les piles à liquides fluorescents. *C. R.*, t. 179, p. 623, 1924.
62. G. ATHANASIU. — Actinomètre à électrodes de mercure halogénées ou sulfurées. *C. R.*, t. 175, p. 214, 1922.
63. G. ATHANASIU. — Forces électromotrices produites par la lumière sur des métaux plongés dans des solutions de leurs sels. *C. R.*, t. 178, p. 386, 1924.
64. G. ATHANASIU. — Action calorifique de la lumière sur des métaux plongés dans des solutions de leurs sels. *C. R.*, t. 178, p. 561, 1924.
- 64 bis. G. ATHANASIU. — Sur la sensibilité des actinomètres à électrodes de mercure. *C. R.* t. 180, p. 587, 1925.
65. A. GARRISON. — The behaviour of cuprous oxide photo-voltaic cells. *Journal of Phys. Chemistry*, t. 27, p. 601, 1923.
66. A. GARRISON. — The photo-chemical properties of cuprous oxide. *Jour. of Phys. Chemistry*, t. 28, p. 279, 1924.
67. A. GARRISON. — The behaviour of silver iodide in the photo-voltaic cells. *Jour. of Phys. Chemistry*, t. 28, p. 333, 1924.
- 67 bis. A. GARRISON. — Behaviour of silver iodide in the photo-voltaic cell (II). *Jour. Pys. Chemistry*, t. 29, p. 58, 1925.
68. R. AUDUBERT. — Action de la lumière sur les électrodes de métaux à faible tension de dissolution. *C. R.*, t. 177, p. 818, 1923.

69. R. AUDUBERT. — Influence de la polarisation sur les effets photo-voltaïques. *C. R.*, t. 177, p. 1110, 1923.
70. R. AUDUBERT. — Sur les phénomènes photo-voltaïques. *C. R.*, t. 179, p. 682, 1924.
71. R. AUDUBERT. — La photo-voltaïcité des halogénures d'argent et le mécanisme de formation de l'image latente en photographie. *C. R.*, t. 179, p. 1046, p. 1924.
72. M. PRONCHON et Mlle DÉMORA. — Formation par voie humide, de couches d'oxydure de cuivre douées de propriétés photo-électriques. *C. R.*, t. 178, p. 1885, 1925.
73. VOLA PRICE BARTON. — Light sensitivity of cuprous oxide. *The Physical Review*, t. 23, p. 337, 1924.
74. BOUASSE. — *Vision et reproduction des formes et des couleurs*, 1917, pp. 413-417.
75. W. C. Mc C. LEWIS. — *Traité de Chimie Physique*, vol. 2, p. 384, 1921.
76. S. E. SHEPPARD. — *Text Books of Physical Chemistry*, p. 372, 1914.
77. G. WIEDEMANN. — *Elektrizität*, t. 2, p. 883, 1894.
78. Ch. RIESS. — *Das Licht in seinem elektrischen und magnetischen wirkungen*, 1909.
-

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION. — Exposé de la question	3

PREMIÈRE PARTIE

Chapitre I. — Aperçu historique	7
Chapitre II. — Dispositif expérimental. Appareils et méthodes	11
Chapitre III. — Expériences sur des actinomètres contenant des électrodes propres	19
<i>Eléments réversibles</i> (1). — Effets dus aux altérations chimiques	25
<i>Eléments réversibles</i> (2). — Effets dus à la chaleur	36
§§ 19-20-21	44

DEUXIÈME PARTIE

(Actinomètres à électrodes couvertes de substances sensibles).

Chapitre IV. — Expériences en lumière totale	51
Chapitre V. — Expériences en lumière monochromatique.	55
Le séparateur de radiations	56
Mesure de l'énergie des radiations	63
Absorption des électrolytes employés	65
Actinomètres à électrodes de mercure	66
Actinomètres à électrodes de cuivre oxydé	73
Actinomètres à iodure d'argent	79
Chapitre VI. — Essai d'interprétation théorique.	86
CONCLUSION	105
BIBLIOGRAPHIE	107

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

Les théories physiques de la Valence

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 27 Avril 1925.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

M. MOLLIARD.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

PAUL APPELL.

